

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК: 543.42.062:546.56

ГРНТИ: 31.15.33, 31.19.15, 31.15.19

Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации Заместитель проректора по науке _____/Иванов А.О./ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 6 этапа Государственного контракта
№ П984 от 27 мая 2010 г. и Дополнению от 09 марта 2011 г. № 1,
Дополнению от 30 августа 2011 г. № 2

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.
Проект: Создание новых ИСЭ для аналитического определения тяжелых металлов
Руководитель проекта: _____/Подкорытов Анатолий Леонидович (подпись)

Екатеринбург
2012 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П984 от 27 мая 2010 на выполнение поисковых
научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат химических наук, доцент	_____	Подкорытов А. Л.
	подпись, дата	

Исполнители темы:

кандидат химических наук, доцент	_____	Штин С. А.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Лакиза Н. В.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Гончаревич А. В.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Лебедева Е. Л.
	подпись, дата	

Реферат

Отчет 70 с., 1 ч., 30 рис., 12 табл., 17 источн., 1 прил.

ионометрия , ионоселективные электроды , ниобаты и танталаты ,
тяжелые металлы , прямая потенциометрия , потенциометрическое
титрование , реальные промышленные объекты

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 6 этапу
Государственного контракта № П984 "Создание новых ИСЭ для
аналитического определения тяжелых металлов" (шифр "НК-595П") от 27
мая 2010 по направлению "Неорганическая и координационная химия.
Аналитическая химия неорганических соединений" в рамках мероприятия
1.2.2 "Проведение научных исследований научными группами под
руководством кандидатов наук.", мероприятия 1.2 "Проведение научных
исследований научными группами под руководством докторов наук и
кандидатов наук" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в
сфере науки, образования и высоких технологий" федеральной целевой
программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной
России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Выбор, апробация наиболее перспективных, имеющих
наилучшие электрохимические характеристики электродов в анализе
реальных объектов (сточные воды, лом цветных металлов, цветные сплавы и
т.д.). Разработка методик потенциометрического анализа с использованием
новых ИСЭ в качестве индикаторных для определения ионов тяжелых
металлов. Внедрение ИСЭ в учебно-научный процесс химического
факультета УрГУ. Публикация НИР в зарубежных журналах или журналах
ВАК.

1. метод потенциометрического титрования; 2. метод прямой потенцмометрии; 3. метод добавок; 4. метод микроволнового разложения проб; 5. метод атомно-абсорбционного анализа; 6. метод атомно-эмиссионной спектроскопии; 7. метод хроматографии.

1. Ионмер И-130М; 2. система микроволновой пробоподготовки MAPC 5; 3. спектрометр атомно-абсорбционный Solaar 6M Thermo Electron; 4. спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo, Thermo Electron; 5. высокоэффективный жидкостный хроматограф типа LC-20 “Prominence”; 6. компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV; 7. лицензионное программное обеспечение.

На основании полученных результатов по кадмий-, цинк-, свинец-, никель-, медьселективным электродам проведено обобщение и сравнение их между собой, и выбраны наиболее перспективные ИСЭ с наилучшими электрохимическими характеристиками. Проведена апробация выбранных новых ИСЭ при определении тяжелых металлов в реальных промышленных объектах. Разработаны конкретные рекомендации и методики потенциометрического определения тяжелых металлов с использованием созданных ИСЭ. Некоторые ИСЭ внедрены в учебно-научный процесс департамента «Химический факультет» ИЕН УрФУ и в аналитическую практику Центра лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу. Опубликована статья Подкорытова А.Л., Штина С.А., Хусаеновой А.Р., Кудакоевой С.Р., Гончаревича А.В. «Синтез и электрохимические свойства твердых растворов $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$ (M – Sr, Ba)» в журнале Неорганические материалы, 2012, том 48, № 9, с. 1053–1057.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 Аннотированная справка по результатам НИР, полученным на предыдущих этапах....	8
2 Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований	18
2.1 Апробация ИСЭ в анализе реальных объектов.....	18
2.2 Разработка методик потенциометрического анализа	47
3 Отчет по обобщению и оценке результатов исследований.....	55
3.1 Систематизация и предварительная оценка полученных результатов.....	55
3.2 Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики	58
3.3 Рекомендации по использованию результатов ПНИР при создании научно- образовательных курсов.....	58
4 Публикация результатов НИР	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	68
ПРИЛОЖЕНИЕ	69

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие обозначения и сокращения:

ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия
АЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия
ДАЦ	диацетат целлюлозы
ИСЭ	ионоселективный электрод
МНК	метод наименьших квадратов
ОЭФ	основная электродная функция
ПВХ	поливинилхлорид
ПММА	полиметилметакрилат
ПС	полистирол
СПС	слоистая перовскитоподобная структура
ЭАВ	электродноактивное вещество
ЭДС	электродвижущая сила, В
ЭДТА	динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты
С	молярная концентрация, моль/л
Е	равновесный электродный потенциал, В
F	постоянная Фарадея
$K_{A,B}^{пот}$	потенциометрический коэффициент селективности
n	степень полимеризации
pC	показатель концентрации
pH	водородный показатель
pMe	показатель концентрации ионов металла
R	универсальная газовая постоянная
T	температура, °C; К
V	объем, мл
z	заряд иона (степень окисления)
τ	время, сек; мин

ВВЕДЕНИЕ

В отчетах по 1-4 этапам выполнения работ в рамках ГК № П984 от 27 мая 2010 г. показана и обоснована возможность использования сложнооксидных соединений на основе ниобатов и танталатов двухвалентных металлов в качестве перспективных электродноактивных материалов для создания мембран пленочных ионоселективных электродов. По итогам 5 этапа рекомендованы для внедрения в аналитическую практику ряд ниобатов и танталатов со структурой криолита состава $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Zn}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$; со структурой перовскита состава $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, а также допированные гетеровалентными добавками ниобаты на основе структуры $\text{II-Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и ниобаты и танталаты со структурой пироклора состава $\text{Pb}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и слоистого перовскита на основе $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Основной задачей заключительного 6 этапа работ в рамках госконтракта явилась апробация наиболее перспективных, имеющих наилучшие характеристики ионоселективных электродов в анализе реальных объектов. В качестве реальных образцов для анализа удалось исследовать сплавы и лом цветных металлов, а также отходы металлургических производств.

В работе получены удовлетворительные результаты по потенциометрическому определению свинца, меди и кадмия в реальных объектах, что подтверждено данными независимого метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Проведено обобщение и сравнение характеристик ионоселективных электродов между собой и с описанными в литературе, а также, в ряде случаев, с выпускаемыми промышленными электродами.

Кадмийселективные электроды испытаны и внедрены в аналитическую практику Центра лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу. Некоторые ионоселективные электроды внедрены в учебно-научный процесс департамента «Химический факультет» Института Естественных Наук Уральского Федерального Университета и используются при выполнении курсовых, бакалаврских работ и магистерских диссертаций, а также в практикуме «Электрохимические методы анализа».

1 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах

На предыдущих этапах работ по ГК № П984 от 27 мая 2010 г. получены следующие научные результаты.

В научно-техническом отчете о выполнении 1 этапа Государственного контракта систематизированы сведения из научных информационных источников по фазовым равновесиям, синтезу и свойствам сложнооксидных соединений на основе оксидов поливалентных металлов (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , V_2O_5).

В аналитическом обзоре отмечено, что, в отличие от двойных оксидных систем, тройные ниобаты, танталаты и ванадаты, содержащие катионы тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb) изучены недостаточно.

Сложнооксидные соединения данного типа удовлетворяют главным требованиям к материалам мембран для пленочных ионоселективных электродов с твердым контактом: они обладают смешанной ионно-электронной проводимостью и высокой химической устойчивостью в кислых средах. Последнее может определять продолжительное время жизни электрода.

Не все возможности использования сложнооксидной керамики в ионометрии исследованы в полной мере. Некоторые сконструированные ионоселективные электроды не полностью аттестованы и не апробированы в практике прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

В результате проведения экспериментальных исследований научно-исследовательской работы по 1 этапу были получены несколько типов твердых растворов с различной кристаллической структурой. Детально аттестованы твердые растворы $\text{Pb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Me – Ca, Sr, Ba) и $\text{Sr}_{2-x}\text{Zn}_x\text{M}_2\text{O}_7$ (M – Nb, Ta).

На заключительной стадии твердофазного синтеза получены постоянные рентгенограммы, что свидетельствовало о достижении равновесного состояния. Методом РФА установлена однофазность синтезированных образцов и определены границы областей существования твердых растворов.

Предложены оптимальные температурно-временные режимы твердофазного синтеза сложнооксидных соединений.

Кроме традиционной керамической технологии в работе использован растворный (оксалатный) метод получения ниобатов кадмия состава CdNb_2O_6 и $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Данный метод позволяет отказаться от использования для синтеза кадмийсодержащих фаз высокотоксичного оксида кадмия (CdO).

Все полученные образцы сложнооксидных соединений аттестованы рентгенографически.

Для цинксодержащих твердых растворов состава $\text{Sr}_{2-x}\text{Zn}_x\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} - \text{Nb, Ta}$) результаты рентгенофазового анализа дополнены данными инфракрасной спектроскопии. Метод инфракрасной спектроскопии позволил подтвердить границы областей гомогенности и получить дополнительную информацию о структурных особенностях цинксодержащих ниобатов и танталатов.

Сконструированы пробные ионоселективные электроды с твердым контактом. В качестве электродноактивных веществ мембран апробированы два типа твердых растворов со структурами пироклора и слоистого перовскита $\text{Pb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} - \text{Ca, Sr, Ba}$) и $\text{Sr}_{2-x}\text{Zn}_x\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} - \text{Nb, Ta}$). Проведены первичные испытания новых сконструированных ионоселективных электродов. Показана принципиальная возможность использования некоторых составов в качестве электродноактивных веществ мембран пленочных электродов с твердым контактом.

Сконструированные электроды обладают следующими особенностями:

- а) Основой получения материалов мембран является доступная керамическая технология (твёрдофазный синтез).
- б) Простота изготовления пленочных электродов: полимерный корпус, инертная матрица из полимерного материала, содержащая электродноактивное вещество, металлические токоподводы.
- в) ИСЭ устойчивы при хранении и дают воспроизводимые электрохимические характеристики: интервал линейности электродной функции в среднем $10^{-4} - 10^{-1}$ М; рабочая область рН 3,0 – 5,5.
- г) ИСЭ имеют небольшое время отклика аналитического сигнала, поэтому пригодны для экспресс-анализа.

В научно-техническом отчете о выполнении 2 этапа Государственного контракта № П984 от 27 мая 2010 г. приведены результаты всесторонней аттестации синтезированных сложнооксидных материалов на основе ниобатов и танталатов двухвалентных металлов, содержащих катионы тяжелых металлов (свинца, меди, никеля, кадмия, цинка).

В работе проведена аттестация полученных твердофазным и раствором методами сложных оксидов с различными структурными типами: $\text{Me}_4\text{M}_2\text{O}_9$ ($\text{Me}_3\text{Me}'\text{M}_2\text{O}_9$) – структура перовскита; $\text{Me}_6\text{M}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Me}_4\text{Me}'_2\text{M}_2\text{O}_{11}$) – структура криолита; $\text{Me}_2\text{M}_2\text{O}_7$ – структура слоистого перовскита; $\text{Me}_5\text{M}_4\text{O}_{15}$ – гексагональная структура; $\text{Pb}_2\text{M}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{M}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_5\text{M}_4\text{O}_{15}$ – структура пироклора; $\text{Ni}_{4-x}\text{Me}'_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ – структура типа II- $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Аттестацию проводили как для индивидуальных матричных фаз, так и для рядов твердых растворов на их основе.

Проведены теоретические расчеты и оценка пределов изоморфной смесимости при образовании твердых растворов, содержащих катионы свинца, кадмия, меди, цинка, никеля. При этом использовали несколько независимых подходов: кристаллоэнергетическую теорию Урусова, расчет фазовых полей устойчивости, принципы теории жестких и мягких кислот и оснований.

На 2 этапе работ показано, что теоретические расчеты, в целом, не противоречат экспериментально установленным областям гомогенности твердых растворов, и предложенные методы могут быть использованы в дальнейшем для прогнозирования изоморфной емкости и оптимизации процесса поиска новых перспективных оксидных фаз.

Все полученные сложнооксидные композиции аттестованы методом рентгенофазового анализа. Выделены однофазные образцы индивидуальных бинарных соединений и твердых растворов, содержащих катионы тяжелых металлов. Рентгенофазовым анализом установлены пределы изоморфной смесимости, которые сопоставлены с теоретическими расчетами. Для однофазных образцов различных структурных типов определены параметры и объемы элементарных ячеек.

Несколько оксидных систем, содержащих тяжелые металлы (никель, кадмий, цинк), исследованы методами колебательной спектроскопии: ИК-Фурье и комбинационного рассеяния света (КРС). Характер изменения колебательных спектров согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Порошкообразные образцы твердых растворов ниобатов состава $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ и соединение $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, полученное разными методами синтеза, аттестованы по гранулометрическому составу с использованием лазерного анализатора распределения частиц Shimadzu SALD-7101. Наименьшие размеры (5-10 мкм) частиц имеют кадмийсодержащие твердые растворы.

На примере мембран на основе $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ проведено исследование их поверхности (Микроскоп ОЛИМПУС CX 41). Среднее значение размера частиц электродноактивного вещества в мембране составило 4.3 мкм.

Аттестация синтезированных сложнооксидных фаз была дополнена исследованиями их химической устойчивости в условиях реальной эксплуатации мембран на их основе, т.е. в кислых средах. Химический анализ по определению двухзарядных

ионов проводили после вымачивания однофазных образцов сложных оксидов в растворах минеральных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) в течение различного времени.

Устойчивость некоторых образцов исследована методом ионной хроматографии (высокоэффективный жидкостный хроматограф типа LC-20 “Prominence”). В сильноокислых средах при длительной выдержке (более суток) происходит заметная растворимость фаз $\text{Pb}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Zn}_x\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} - \text{Nb, Ta}$).

Результаты АЭС с ИСП (iCAP 6300 Duo, Thermo Electron) для свинец- и кадмийсодержащих ниобатов позволили количественно оценить степень растворения материалов в растворе азотной кислоты.

Для всех синтезированных образцов изучены закономерности процессов электропереноса. Полученные температурные зависимости электропроводности (измеритель RLC P5030) свидетельствуют о полупроводниковом характере проводимости сложных ниобатов и танталатов. При введении оксидов р- и d-металлов (свинца, никеля, кадмия, цинка) наблюдается, в основном, увеличение общей электропроводности за счет увеличения как ионной, так и электронной составляющей проводимости. Наибольшую электропроводность имеют сложнооксидные фазы со структурой криолита и перовскита.

По результатам сопоставления электрических характеристик, с учетом результатов химического, фазового анализов, выбраны наиболее перспективные составы для их апробации в качестве электродноактивных веществ мембран ионоселективных электродов.

Результаты научно-исследовательской работы 3 этапа выполнения Государственного контракта № П984 от 27 мая 2010 г. посвящены аттестации мембран, конструированию новых ионоселективных электродов и исследованию их основных электрохимических характеристик. На основе синтезированных ранее и аттестованных сложнооксидных соединений – ниобатов, танталатов, ванадатов двухвалентных металлов, содержащих в своем составе исследуемые в проекте тяжелые металлы (свинец, медь, цинк, никель и кадмий) – сконструированы пленочные и твердотельные электроды. Определен гранулометрический состав, исследована химическая устойчивость электродноактивных веществ и изучена поверхность изготовленных мембран электродов. Экспериментально установлена оптимальная концентрация электродноактивного вещества в мембране, обеспечивающая электрохимический отклик.

Возможность использования материала в качестве электродноактивного вещества определяется, прежде всего, поведением основной электродной функции, а именно ее

природой, областью линейности и крутизной, определяющей сомножителем $\frac{RT}{zF}$ в уравнении Нернста. Поэтому исследование основной электродной функции явилось главной целью работ 3-го этапа. Одновременно для всех ионоселективных электродов изучены и установлены рабочие области pH, время отклика и, в ряде случаев, время жизни и селективность отдельных ионоселективных электродов.

Среди ниобатов и танталатов удовлетворительными электрохимическими характеристиками отличаются мембраны на основе индивидуальных фаз и твердых растворов со структурой криолита, перовскита, слоистого перовскита, пироклора и гексагональной фазы на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Для ионоселективных электродов на основе фаз данных структурных типов установлен интервал линейности основной электродной функции, который чаще всего составляет $10^{-4} - 10^{-1}$ моль/л. Для некоторых ионоселективных электродов установлена область линейности $10^{-6} - 10^{-1}$ моль/л.

Одним из важных результатов данного этапа является создание свинец-, никель- и медьселективных электродов, проявляющих катионный характер основной электродной функции, причем, в ряде случаев, например, для свинецселективных электродов интервал линейности простирается до весьма низких концентраций определяемых ионов: $10^{-8} - 10^{-9}$ моль/л. Эти результаты хорошо воспроизводятся и заслуживают, безусловно, особого внимания. Полученные для свинецселективных электродов на основе $\text{Pb}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ и некоторых других электродноактивных веществ результаты электрохимической аттестации сопоставимы с характеристиками известных действующих свинецселективных электродов, описанных в литературе. Это позволяет надеяться на возможность использования созданных новых ионоселективных электродов в реальной аналитической практике.

В области высоких концентраций тяжелых металлов в растворе ($10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л) многие сконструированные электроды проявляют анионную функцию, реагируя при этом на изменение концентрации определяемого иона в растворе. В отчете приведены некоторые объяснения этих экспериментальных фактов, которые подтверждаются и многочисленными литературными данными для других ионоселективных электродов на основе неорганических соединений.

Результаты исследования основной электродной функции позволили сузить широкий круг объектов для дальнейших экспериментальных исследований.

Для наиболее перспективных составов различных структурных типов исследованы и определены рабочие области pH, время отклика и время жизни электродов. Показано,

что рабочая область рН заключается, в основном, в умереннокислой области с рН = 3-6. Время отклика электродов колеблется от нескольких секунд до 10-15 минут.

Можно выделить некоторые ионоселективные электроды с очень малым (секунды) временем отклика. Это ионоселективные электроды на основе следующих фаз: $\text{Sr}_{3,3}\text{Cd}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_9$, CdNb_2O_6 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{2,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_8$.

Для многих электродов показана хорошая воспроизводимость результатов, которая позволяет, в ряде случаев, сделать вывод о продолжительном времени жизни ионоселективных электродов. Так, время жизни электродов на основе ниобата $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$ можно оценить в срок 4-5 месяцев; ионоселективные электроды на основе $\text{Sr}_{1,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ воспроизводимо функционировали в течение одного года и более.

Одной из задач 3-го этапа было исследование влияния природы полимерной матрицы, используемой при конструировании мембран пленочных электродов.

Проведено подробное изучение ионоселективных электродов с полимерными матрицами из полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида и диацетата целлюлозы. В ряде случаев, например, для кадмийселективных электродов удалось зафиксировать положительное влияние на электрохимические характеристики мембран полимеров, содержащих в составе донорные атомы кислорода (полиметилметакрилат, диацетат целлюлозы). Предприняты попытки объяснения такого влияния.

Основными задачами 4-го этапа Государственного контракта № П984 от 27 мая 2010 г. явились:

1. Испытание новых мембран ИСЭ в методе прямой потенциометрии и потенциометрическом титровании.
2. Определение коэффициентов потенциометрической селективности новых ИСЭ.
3. Исследование поведения различных рабочих растворов в титриметрическом анализе с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Выбор оптимальных титрантов для потенциометрического титрования.
4. Публикация результатов НИР в зарубежных журналах или журналах ВАК.

Для реализации этих целей проведен цикл исследований ИСЭ на основе наиболее перспективных структурных типов и составов сложнооксидных соединений, полученных в рамках выполнения предыдущих этапов работ по госконтракту.

В качестве электродноактивных веществ были исследованы индивидуальные соединения и твердые растворы, имеющие удовлетворительные электрохимические

характеристики, среди которых можно выделить следующие структурные типы: перовскит, криолит, слоистый перовскит, пироклор, структура типа $\text{II-Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Были изучены ионоселективные электроды на основе следующих полимеров: полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, диацетат целлюлозы.

Исследование электрохимического поведения ранее изготовленных и новых, сконструированных в период выполнения работ IV этапа исследования позволило предварительно оценить прецизионность (воспроизводимость) полученных результатов по применению ионоселективных электродов в методах прямой потенциометрии и потенциометрическом титровании. Именно апробация новых электродов в данных вариантах потенциометрического анализа явилась основной задачей настоящего этапа проекта.

В работе показано, что прямая потенциометрия ограниченно применима в реальной аналитической практике в варианте метода градуировочного графика, используемого в настоящей работе, в силу ряда известных недостатков, которые связаны с учетом ионной силы растворов, непостоянства коэффициентов активности ионов, наличия диффузионного потенциала и т.д.

Метод потенциометрического титрования позволил получить весьма обнадеживающие результаты, т.к. его использование, дает для апробированных Me-CЭ ($\text{Me} - \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Zn}$) удовлетворительные, а в ряде случаев, достаточно точные определения содержания тяжелых металлов в водных растворах.

На основании исследования селективности электродов с использованием, в основном, наиболее приемлемого метода смешанных растворов, рекомендованного в литературе, в работе показана удовлетворительная селективность большинства выбранных для апробации электродов. Показано, что сконструированные и испытанные электроды селективны по отношению к следующим потенциально мешающим ионам: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} .

Следует отметить высокую селективность практически всех отобранных для апробации кадмийселективных электродов, для которых, в среднем, 10-кратные избытки двухзарядных ионов (цинка, никеля, бария, стронция) не мешают определению кадмия. Сравнивая полученные данные с коэффициентами потенциометрической селективности, приведенными в литературе, можно заключить, что сконструированные в работе электроды более селективны по отношению ко многим ионам, нежели кадмийселективные электроды, описанные в литературных источниках. Результаты исследования

кадмийселективных электродов опубликованы в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов».

Основное внимание на IV этапе выполнения работ по госконтракту посвящено апробации ионоселективных электродов в методе потенциометрического титрования. На данном этапе можно констатировать, что большинство из выбранных и ранее аттестованных электродов в качестве индикаторных вполне пригодно для определения тяжелых металлов, т.к. удается достаточно точно фиксировать конечную точку титрования.

В работе изучено поведение шести распространенных в титриметрии рабочих растворов (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, диэтилдитиокарбамат натрия, гексацианоферрат (II) калия, хромат калия, сульфат натрия, молибдат натрия).

На данном этапе оптимальным титрантом следует признать раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Для ряда электродов (Pb-, Cu-, Zn-, Ni-СЭ) вполне пригодны для потенциометрического титрования также растворы хромата калия и гексацианоферрата (II) калия.

Основными задачами 5-го этапа Государственного контракта № П984 от 27 мая 2010 г. явились:

1. Выявление оптимальных конструкционных особенностей, роли инертной матрицы и концентрации электродноактивного вещества в мембранах ИСЭ.
2. Исследование точности (воспроизводимости и правильности) результатов анализа модельных растворов с использованием новых ИСЭ. Сопоставление результатов анализа с данными других независимых методов (атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия, жидкостная хроматография).

Для реализации этих целей проведены исследования влияния некоторых конструкционных особенностей новых ионоселективных электродов на их электрохимические характеристики (рабочая область pH, интервал линейности электродной функции, время отклика).

Прежде всего были сконструированы ионоселективные электроды с измененной геометрией мембраны. По данной методике мембрана ионоселективного электрода оказывается в углублении около 1 мм, что делает электрод более защищенным от механических воздействий и более удобным в эксплуатации. Кроме того, новая конструкция электродов, в отличие от применяемой ранее и описанной в отчетах по 1-4 этапам работы, обеспечивает достижение гомогенности распределения

электродноактивного вещества в мембране и позволяет легче контролировать толщину мембраны.

Усовершенствованная конструкция была испытана для большинства выявленных на предыдущих этапах электродноактивных веществ ионоселективных электродов для определения всех изучаемых тяжелых металлов (свинец, медь, цинк, никель, кадмий).

В частности, для кадмийселективных электродов, сконструированных по новой методике, удалось получить существенно лучшие результаты электрохимической аттестации.

В работе предпринята попытка обоснования роли полимерной матрицы. Выделены наиболее пригодные и доступные полимеры: поливинилхлорид и полистирол.

В работе установлена оптимальная концентрация электродноактивного вещества в мембране ионоселективного электрода. При толщине мембраны в пределах 1 - 1,5 мм она должна содержать не менее 90 масс. % электродноактивного вещества. Ранее в 2010 – 2011 годах мембраны ионоселективных электродов содержали не менее 70 масс. % электродноактивного вещества, и, вероятно, такая концентрация не являлась оптимальной для надежного функционирования электродов.

Второй основной задачей 5 этапа было исследование метрологических характеристик новых ионоселективных электродов.

Для всех свинец-, медь-, цинк-, никель- и кадмийселективных электродов были оценены сходимость (повторяемость) результатов, т.е. степень близости результатов электрохимических характеристик, полученных в условиях повторяемости: одним исполнителем, на одном и том же оборудовании в условиях короткого промежутка времени.

В большинстве случаев удалось добиться удовлетворительной сходимости результатов. Проведена оценка случайной погрешности и доверительного интервала для основных электрохимических характеристик.

Для наиболее работоспособных перспективных ионоселективных электродов на все тяжелые металлы оценена воспроизводимость электрохимических характеристик, т.е. результатов, полученных в условиях воспроизводимости: в разное время, разными исполнителями, на разном оборудовании.

Удовлетворительную воспроизводимость показали ионоселективные электроды на основе никель-, кадмий-, медь-, цинк- и свинецсодержащих ниобатов и некоторых танталатов.

Особо следует отметить положительные результаты для мембран на основе ниобатов со структурой криолита, которая характеризуется наибольшей степенью разупорядочения кристаллической структуры и, поэтому, наибольшей электропроводностью. К таким перспективным фазам следует отнести следующие соединения: $\text{Me}_4\text{Me}'_2\text{M}_2\text{O}_{11}$ (Me – Sr, Ba; Me' – Cu, Zn, Pb; M – Nb, Ta).

Вполне приемлемые электрохимические и метрологические характеристики показали также электроды с мембранами на основе ниобатов и танталатов со структурой перовскита и пироклора.

В работе проверена также правильность результатов, которая базировалась на сравнении результатов ионометрических исследований с данными других независимых методов, в т.ч. ААС и АЭС и жидкостной хроматографии.

Положительные результаты получены для медь-, никель- и кадмийселективных электродов, для которых результаты потенциометрического титрования и данные аттестованных независимых методов имеют удовлетворительную сходимость.

Результаты исследований, проведенных на 5 этапе государственного контракта позволяют сделать однозначный вывод о перспективности ниобатов и танталатов, содержащих катионы тяжелых металлов (свинца, меди, цинка, никеля, кадмия) в роли электродноактивных веществ.

Наиболее перспективными структурными типами исследованных сложных оксидов являются перовскит ($\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$; $\text{Sr}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$; $\text{Sr}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$), слоистый перовскит ($\text{Sr}_{2-x}\text{Me}_x\text{M}_2\text{O}_7$; Me – Zn, Cd; M – Nb, Ta), криолит ($\text{Sr}_{6-x}\text{Me}_x\text{M}_2\text{O}_{11}$; Me – Pb, Zn, Cu; M – Nb, Ta), а также свинецсодержащие фазы со структурой пироклора и гетеровалентнозамещенные ниобаты никеля на основе $\text{II-Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Для некоторых электродов на основе ниобатов удалось достичь предела обнаружения до 10^{-8} моль/л, что является важным результатом 5 этапа и подтверждает перспективность новых ионоселективных электродов на основе сложнооксидных соединений.

Свинец-, медь- и кадмийселективные электроды рекомендованы для апробации в техническом анализе отходов металлургической промышленности.

В Центре лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу (г. Екатеринбург) начата работа по внедрению новых ионоселективных электродов для контроля содержания тяжелых металлов в реальных технических объектах.

2 Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

2.1 Апробация ИСЭ в анализе реальных объектов

Свинецселективные электроды

Свинецселективные электроды использовали в качестве индикаторных для определения массовой доли свинца в сплаве Вуда и металлургических шлаках титриметрическим методом с потенциометрической индикацией к.т.т. В работе для определения Pb^{2+} использовали потенциометрическое титрование 0.1 моль/л растворами K_2CrO_4 и Na_2SO_4 .

На рисунках 1 - 3 приведены кривые титрования растворов анализируемых объектов с электродами на основе $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ (ПММА, $\tau_{\text{выдержки}} = 1$ неделя в 0.1н растворе HNO_3) и $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ (ПВХ, без выдержки в 0.1н растворе HNO_3) 0.1 моль/л растворами K_2CrO_4 и Na_2SO_4 . Результаты титрования представлены в таблицах 1 и 2.

В качестве независимого метода определения массовой доли свинца в сплаве Вуда использовали ААС и АЭС.

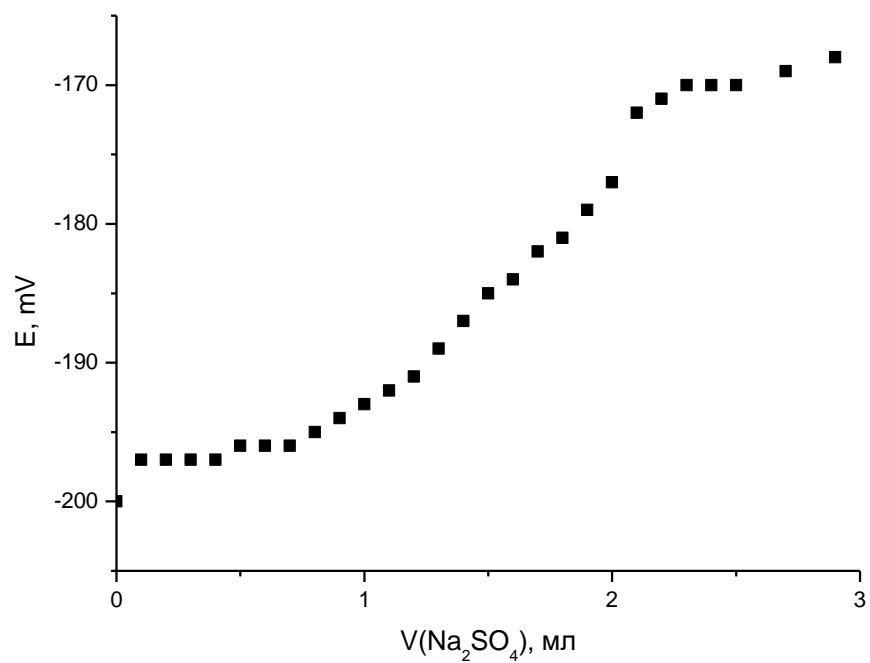
Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются друг с другом. Преимуществом потенциометрического метода анализа по сравнению с методом ААС, АЭС является относительная дешевизна оборудования, отсутствие необходимости применения стандартов, а также построения градуировочных графиков.

Таблица 1 - Определение массовой доли свинца в сплаве Вуда

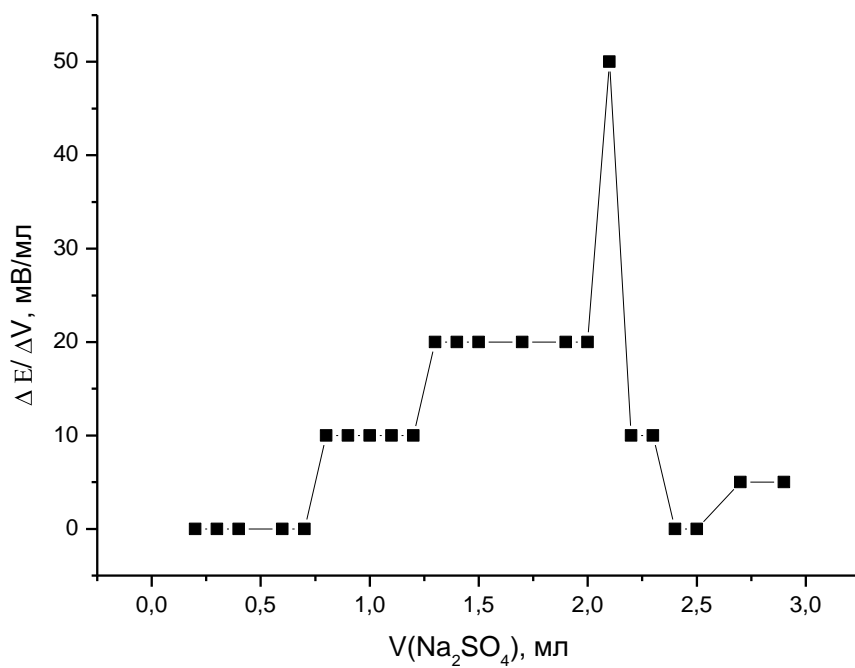
Электродноактивное вещество (мембрана)	Массовая доля свинца в сплаве Вуда, %		Относительная систематическая погрешность, %
	Потенциометрическое титрование, n=3	ААС	
$Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ (ПММА)	37.5±0.1	37.5±0.02	0
$Pb_{2.9}Ba_{0.1}Nb_2O_8$ (ПВХ)	34.8±0.1	37.5±0.02	7.2

Таблица 2 - Определение содержания свинца в металлургических шлаках, съемах и пыли

Электродноактивное вещество (мембрана)	Содержание свинца в металлургических шлаках, съемах и пыли, мкг/кг		Относительная систематическая погрешность, %
	Потенциометрическое титрование, n=3	ААС, мкг/кг	
$Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ (ПММА)	36098±11107	44684±11171	18.4

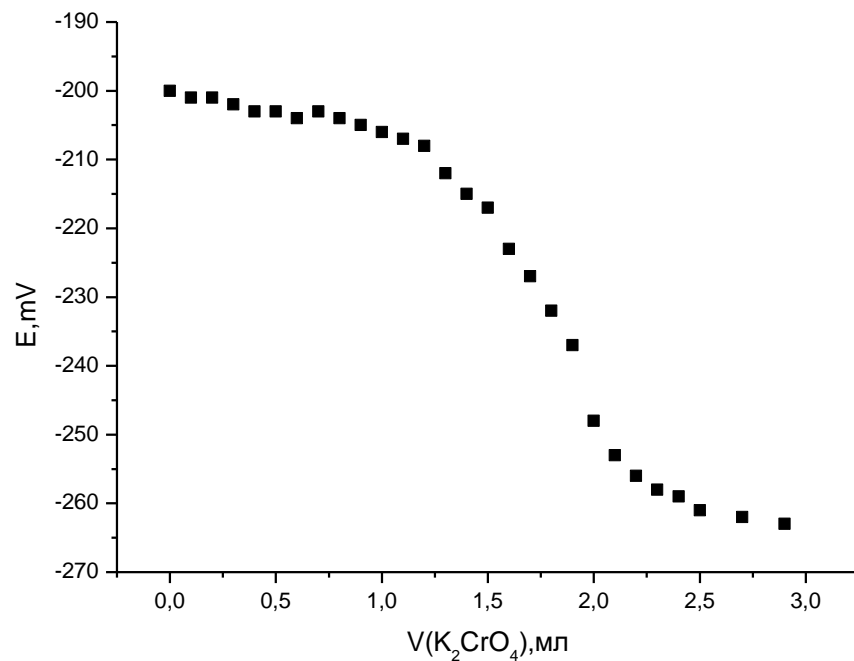


а)

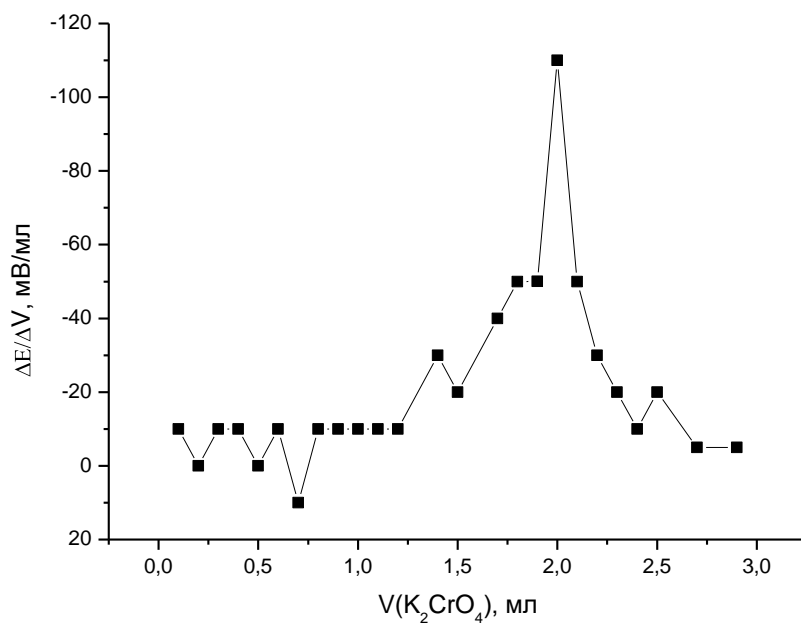


б)

Рисунок 1 - Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые титрования 15 мл раствора сплава Вуда при pH=4.0 с электродом на основе $\text{Pb}_{2.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$, ПММА раствором Na_2SO_4

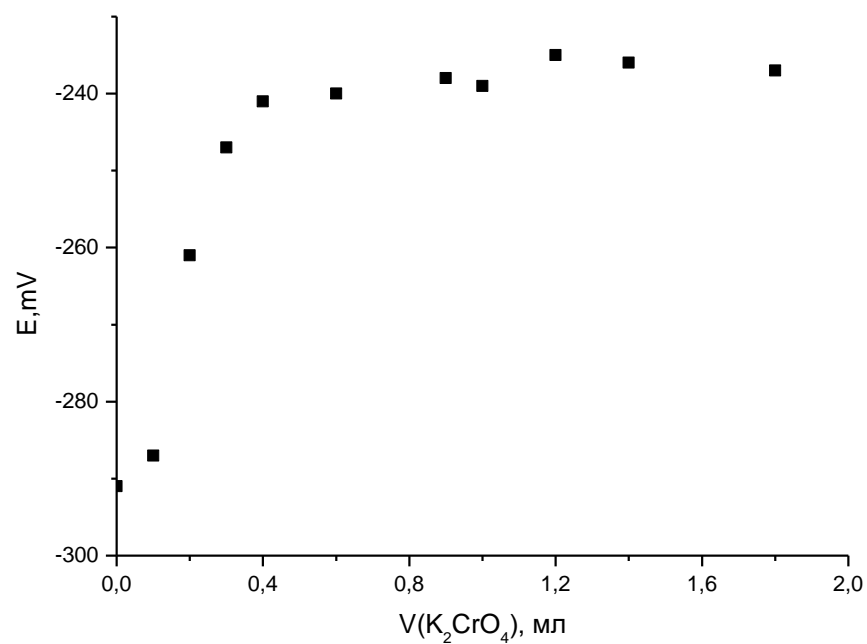


а)

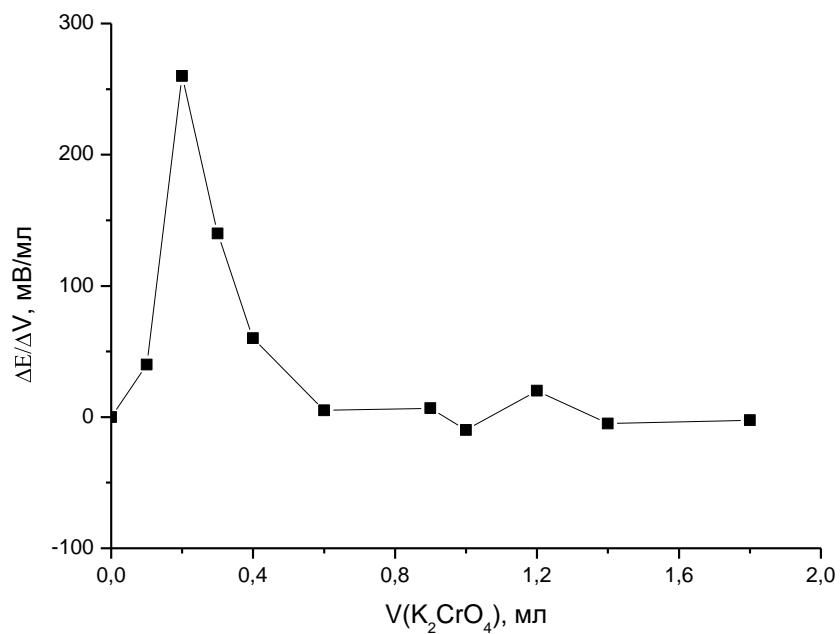


б)

Рисунок 2 - Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые титрования 15 мл раствора сплава Вуда при $\text{pH}=4.5$ с электродом на основе $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_8$, ПВХ раствором K_2CrO_4



а)



б)

Рисунок 3 - Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые титрования 5 мл образца металлургического шлака при pH=4.4 с электродом на основе $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$, ПММА раствором K_2CrO_4

Наиболее пригодным электродом для определения содержания свинца в сплаве Вуда является электрод на основе $\text{Pb}_{2,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_8$ (ПММА, $\tau_{\text{выдержки}}=1$ неделя). Результаты определения свинца независимым методом ААС совпали с данными потенциометрического анализа (таблица 1).

На рис. 4 приведена кривая потенциометрического титрования анализируемого раствора с электродом $\text{Ca}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ПММА) 0,1 моль/л раствором K_2CrO_4 . Результаты титрования представлены в табл. 3. В качестве независимого метода определения массовой доли свинца в сплаве Вуда использовали метод ААС. Относительное расхождение содержания свинца по данным двух методов составило 0,8 %.

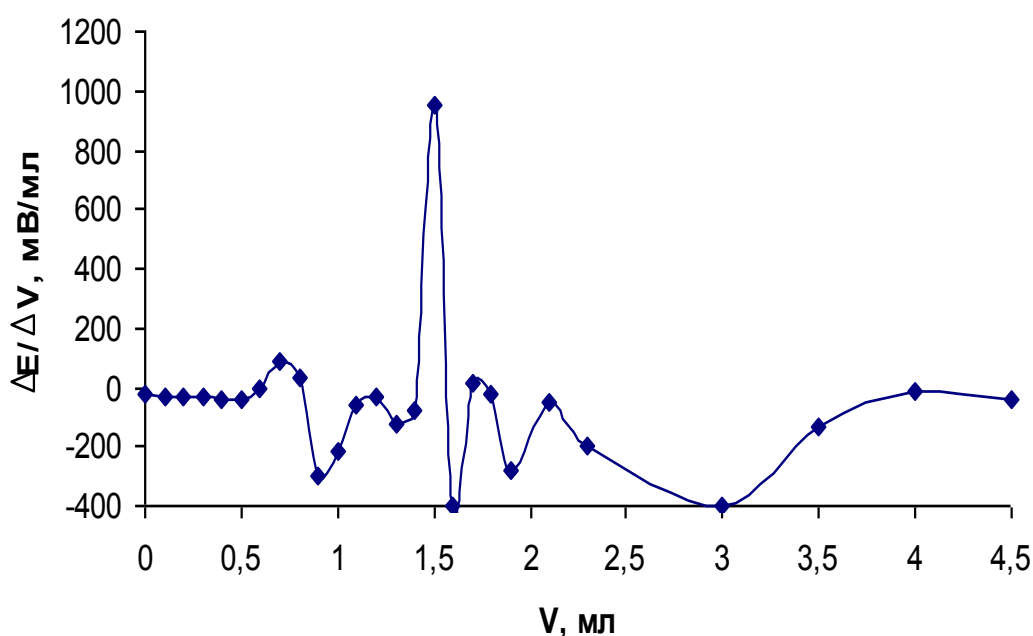


Рисунок 4 - Дифференциальная кривая титрования 15 мл раствора сплава Вуда при $\text{pH}=4,5$ с электродом на основе $\text{Ca}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ПММА) раствором K_2CrO_4 ($C=0,1$ М)

Таблица 3 - Определение массовой доли свинца в сплаве Вуда

Электродноактивное вещество (мембрана)	Массовая доля свинца в сплаве Вуда, %		Относительная систематическая погрешность, %
	Потенциометрическое титрование	ААС	
$\text{Ca}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ПММА)	37,2	37,5	0,8

Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются друг с другом. Преимуществом потенциометрического метода анализа по сравнению с методом ААС является относительная дешевизна оборудования, отсутствие необходимости применения стандартов, а также построения градуировочного графика.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность использования Pb–СЭ на основе различных структурных типов ниобатов (пирохлор, перовскит) для определения содержания свинца в реальных объектах методом потенциометрического титрования. В ряде случаев показана незначимая систематическая погрешность между результатами предложенного потенциометрического метода и других современных независимых методов.

В работе также изучено поведение свинецселективного электрода на основе $Pb_{0.9}Ba_{0.1}Nb_4O_{11}$ (ПВХ), который использовали в качестве индикаторного при титриметрическом определении ионов свинца в растворе с потенциометрической индикацией к.т.т.

Навеску пыли тонкой очистки конвертерных газов массой 3,0000 г растворяли в смеси концентрированной азотной и соляной кислот (царской водке) при нагревании. Выделившийся осадок диоксида кремния и золы фильтровали через фильтр «желтая лента», переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего свинец, разбавляли дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливали pH из рабочей области электрода и титровали 0,1 моль/л раствором $K_4[Fe(CN)_6]$.

Аналогично проанализировали пробы сплава Вуда.

Результаты представлены на рис. 5 - 6 и в таблице 4.

В качестве независимого метода определения массовой доли свинца в промышленных объектах использовали ААС. Полученные результаты удовлетворительно согласуются друг с другом. Электрод позволяет определять свинец в растворах с погрешностью в 20%.

Таблица 4 - Определение содержания свинца в реальных объектах

Сплав Вуда			Пыль тонкой очистки конвертерных газов		
Потенциометрическое титрование, %	ААС, %	Погрешн., %	Потенциометрическое титрование, мг/кг	ААС, мг/кг	Погрешн., %
27.6	25.0	10.4	36098	44684	18.4

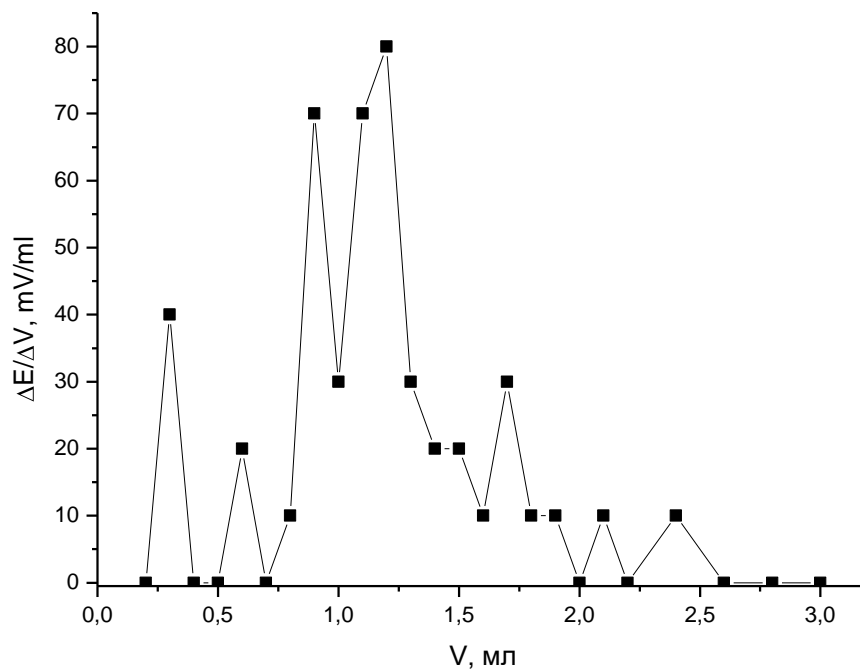


Рисунок 5 - Кривая титрования сплава Вуда при pH=4.2 с электродом на основе $\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (ПВХ).

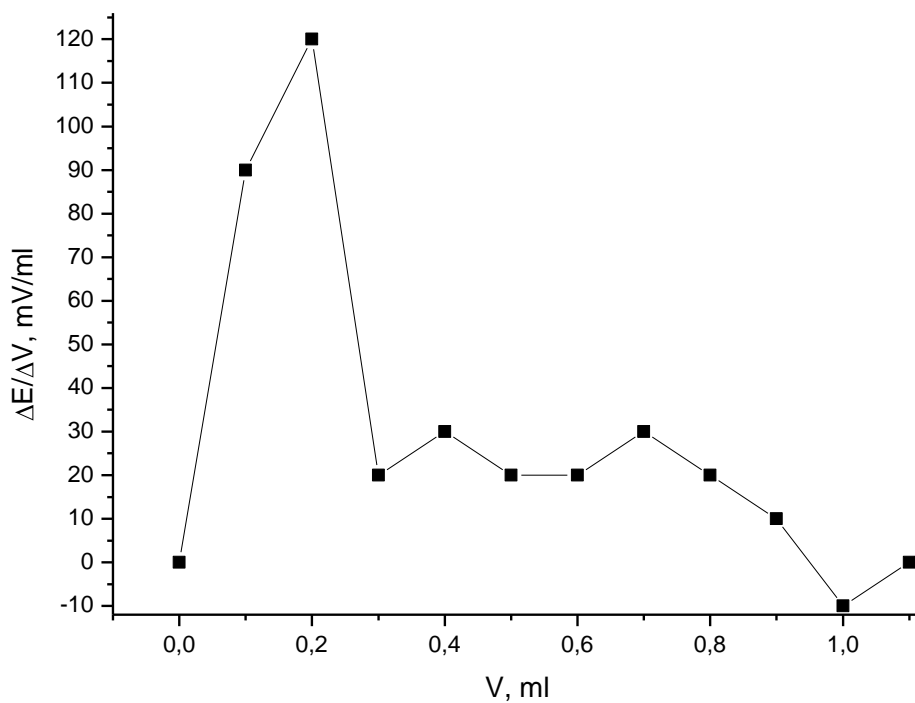


Рисунок 6 - Дифференциальная кривая титрования пыли тонкой очистки конвертерных газов при pH=4.2 с электродом на основе $\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (ПВХ).

Медьселективные электроды

Медьселективные электроды использовали в качестве индикаторных при титриметрическом определении ионов меди (II) в растворах реальных объектов с потенциометрической индикацией к.т.т. В качестве реальных объектов использовались пыли очистки конвертерных газов и сплав Деварда. Сплав Деварда — сплав меди, алюминия и цинка (50 %, 45 % и 5 % соответственно). Хорошо растирается в порошок. Применяют в аналитической химии как восстановитель нитратов и нитритов в аммиак и др. В работе использовалось комплексонометрическое титрование 0,05 моль/л раствором ЭДТА, так как при титровании модельных растворов с использованием этого титранта были получены лучшие кривые титрования, приведенные в предыдущих отчетах.

Результаты титрования представлены на рис. 7 – 10. Значение pH исследуемых растворов устанавливалось с помощью ацетатного буферного раствора (pH=4,5) из ранее определенной рабочей области pH, в которой потенциал не зависит от кислотности раствора, таким образом, устраняя влияние кислотности на аналитический сигнал.

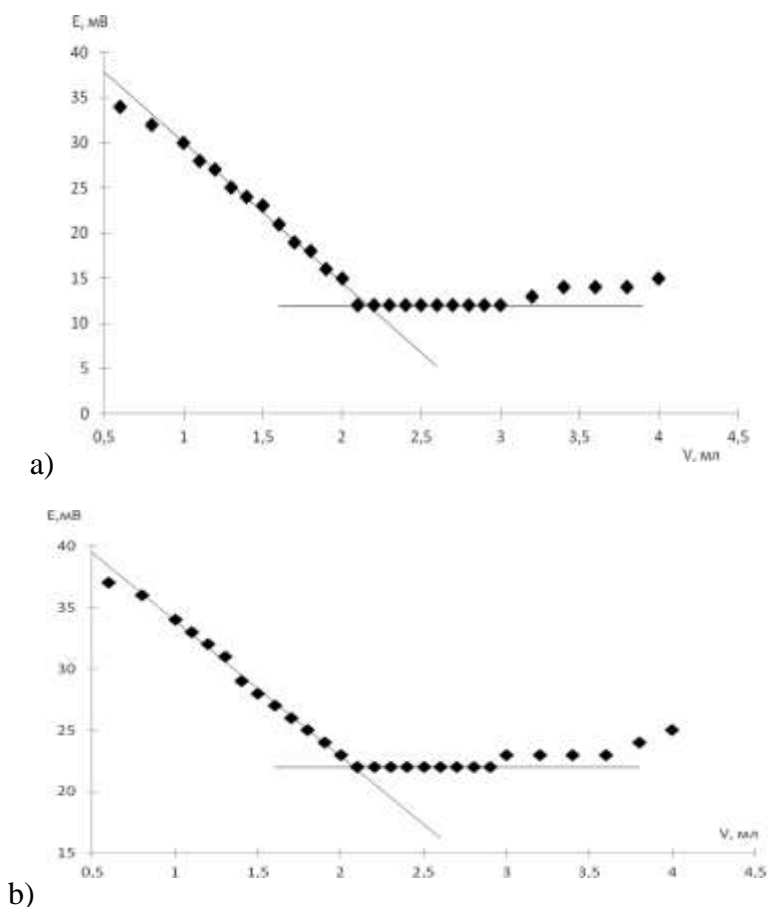
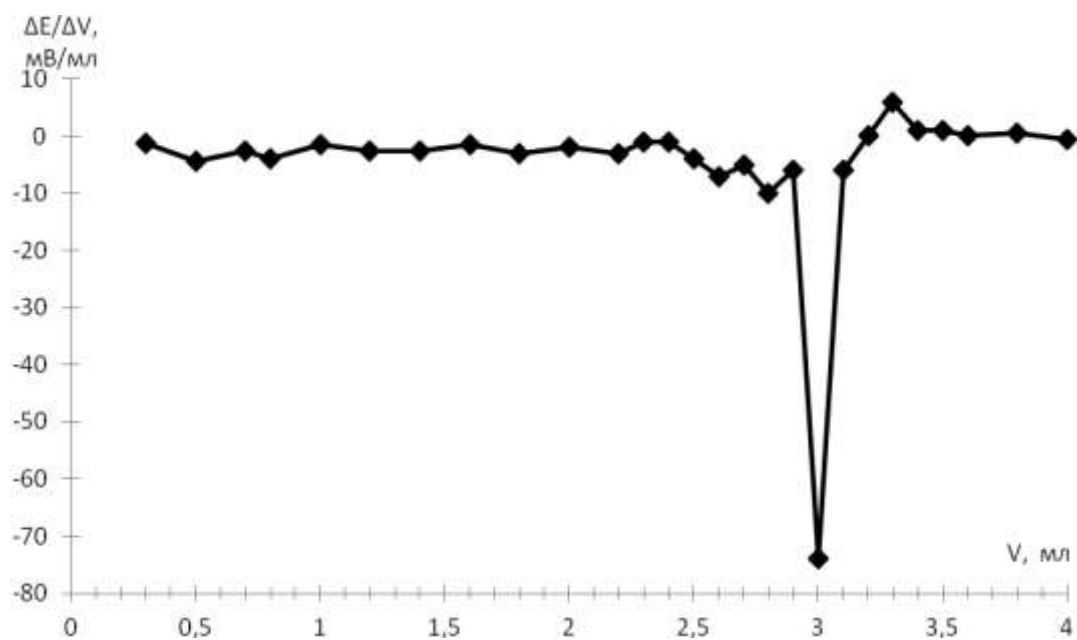
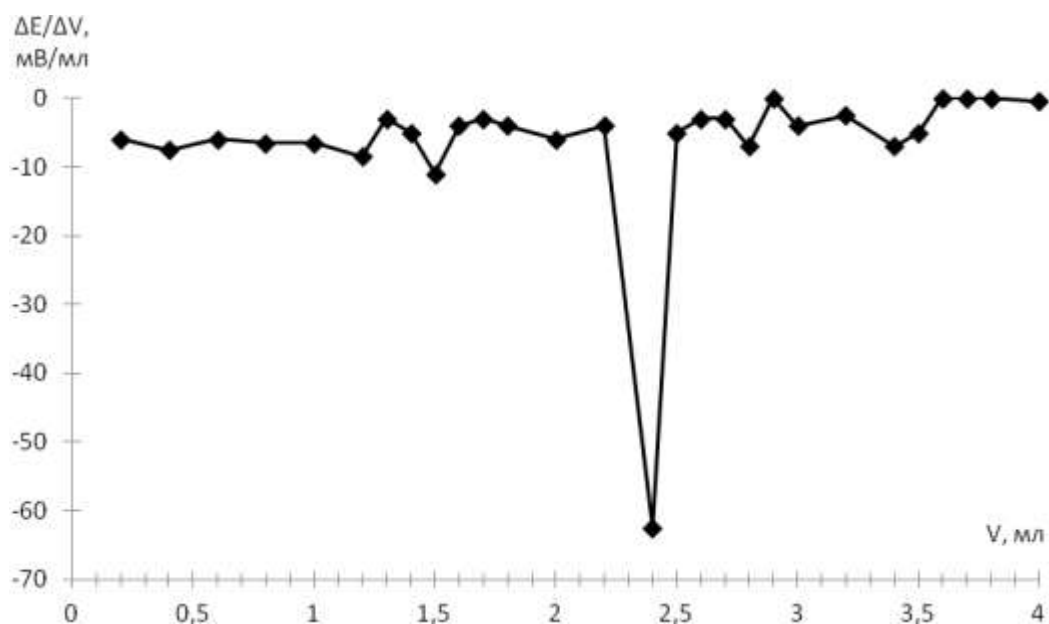


Рисунок 7 - Кривая комплексонометрического титрования ($C_{\text{ЭДТА}}=0,05$ моль/л) раствора сплава Деварда с электродом на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (pH=4,0) с использованием в качестве инертной матрицы: а) ПС; б) ПММА.



a)



b)

Рисунок 8 - Дифференциальные кривые комплексометрического титрования ($C_{\text{ЭДТА}}=0,05$ моль/л) раствора пыли тонкой очистки конвертерных газов с электродом на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (pH=4,5) с использованием в качестве инертной матрицы:
а)ПВХ; б)ПММА.

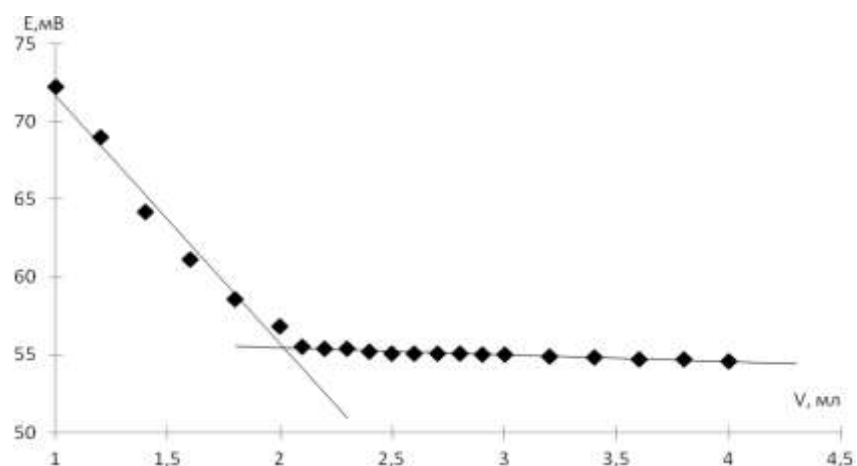
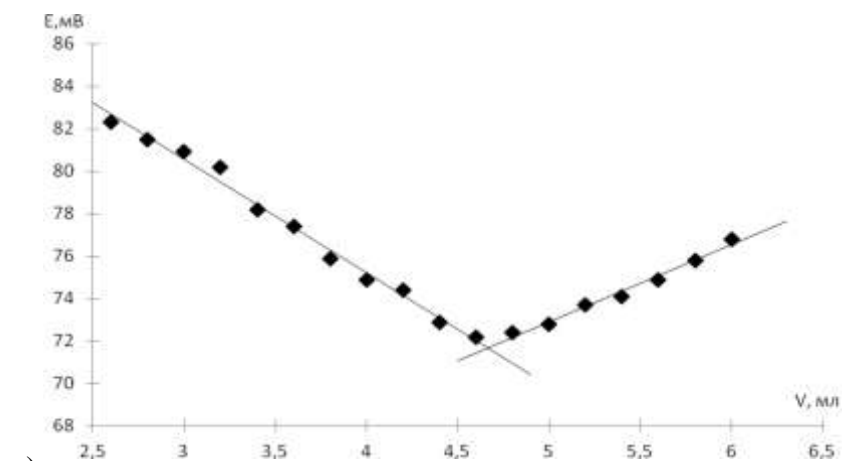
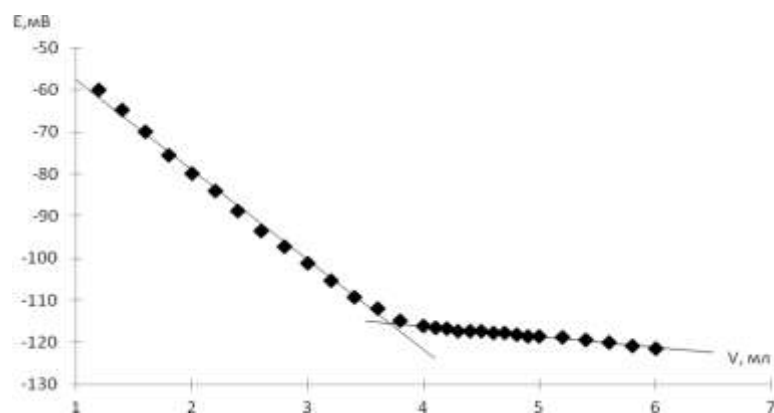


Рисунок 9 - Кривая комплексонометрического титрования ($C_{\text{ЭДТА}}=0,05$ моль/л) раствора пыли тонкой очистки конвертерных газов с электродом на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($\text{pH}=4,5$) с использованием ПС в качестве инертной матрицы



a)



b)

Рисунок 10 - Кривая комплексонометрического титрования ($C_{\text{ЭДТА}}=0,05$ моль/л) раствора пыли грубой очистки конвертерных газов с электродом на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($\text{pH}=4,5$) с использованием в качестве инертной матрицы: а)ПВХ; б)ПММА.

В качестве независимого метода определения массовой доли меди в анализируемых образцах использовали ААС. Также полученные данные сравнивали с результатами определения содержания меди в отходах, выполненные в Центре лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому Федеральному округу методом ААС.

Погрешности определения меди в растворе с использованием различных электродов приведены в таблицах 5 и 6.

Результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются друг с другом и с результатами независимого анализа. Преимуществом потенциометрического метода анализа по сравнению с методом ААС является относительная дешевизна оборудования и отсутствие необходимости построения градуировочного графика.

Таблица 5 - Результаты апробации Cu-СЭ в потенциометрическом титровании сплава Деварда

Объект	Состав активной фазы мембраны (матрица)	ω, %		Относительная систематическая погрешность, %
		Потенциометрическое титрование	ААС	
Сплав Деварда	Sr ₄ Cu ₂ Nb ₂ O ₁₁ (ПММА)	51,7±0,9	50,5±0,4	2,4
	Sr ₄ Cu ₂ Nb ₂ O ₁₁ (ПС)	52,8±2,1		4,6

Таблица 6 - Результаты апробации Cu-СЭ в потенциометрическом титровании реальных объектов

Объект	Состав активной фазы мембраны (матрица)	Результаты потенциометрического титрования, мг/кг	Результаты ААС, мг/кг	Относительная систематическая погрешность, %
Пыли грубой очистки конвертерных газов	Sr ₄ Cu ₂ Nb ₂ O ₁₁ (ПВХ)	696000	625036±125007	13,0
	Sr ₄ Cu ₂ Nb ₂ O ₁₁ (ПММА)	594000		3,5
Пыли тонкой очистки конвертерных газов	Sr ₄ Cu ₂ Nb ₂ O ₁₁ (ПС)	11900	11726±2345	2,6
	Sr ₄ Cu ₂ Nb ₂ O ₁₁ (ПВХ)	12100		4,3
	Sr ₄ Cu ₂ Nb ₂ O ₁₁ (ПММА)	13600		17,6

Аналогично была предпринята попытка апробации электродов на основе $\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{3,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ в анализе медьсодержащих объектов. В качестве объектов для анализа были выбраны отходы металлургических производств, полученные из центра лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому Федеральному округу. Определение меди проводилось методом потенциометрического титрования с раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в качестве титранта. При определении меди в реальных объектах титрант ЭДТА не использовался в связи с неявно выраженным скачком ЭДС на кривой потенциометрического титрования. Сильно кислую среду нейтрализовали водным раствором аммиака до $\text{pH} = 4,5 \div 5$, затем точное значение pH устанавливали с помощью уксусно-ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 4,76$) для устранения влияния кислотности на аналитический сигнал.

В качестве независимого метода определения массовой доли меди в анализируемых образцах использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

На рисунках 11 – 14 представлены кривые потенциометрического титрования при определении меди (II) в интегральном и дифференциальном виде.

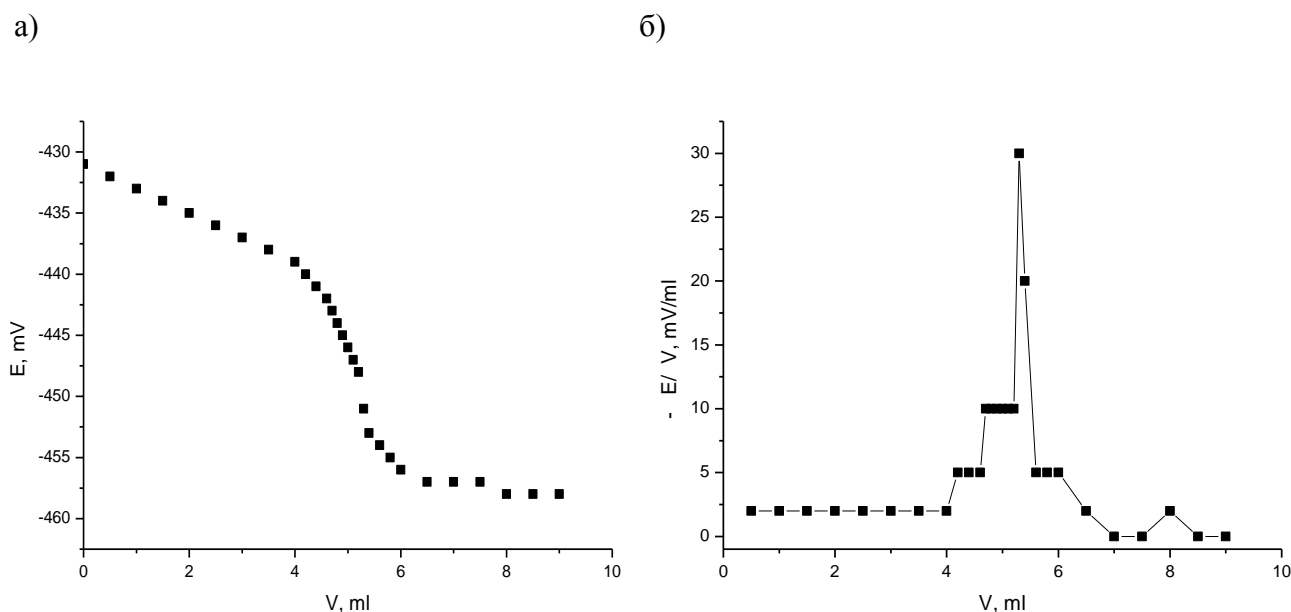
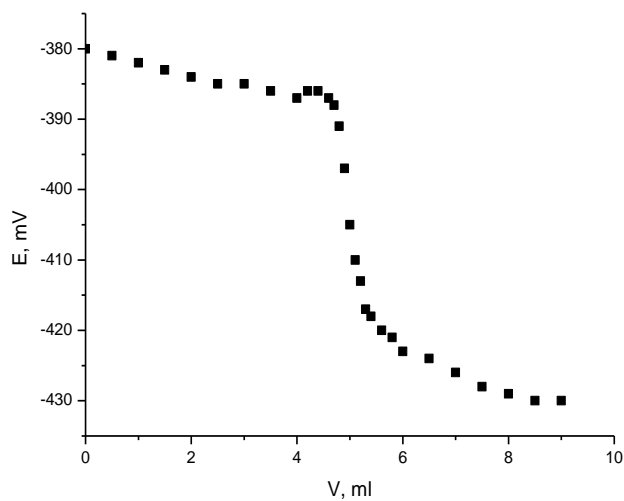


Рисунок 11 – Потенциометрическое определение меди в реальных объектах (проба 1) с использованием электрода на основе $\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПС), $\text{pH} = 4,8$:

а) интегральный вид; б) дифференциальный вид

а)



б)

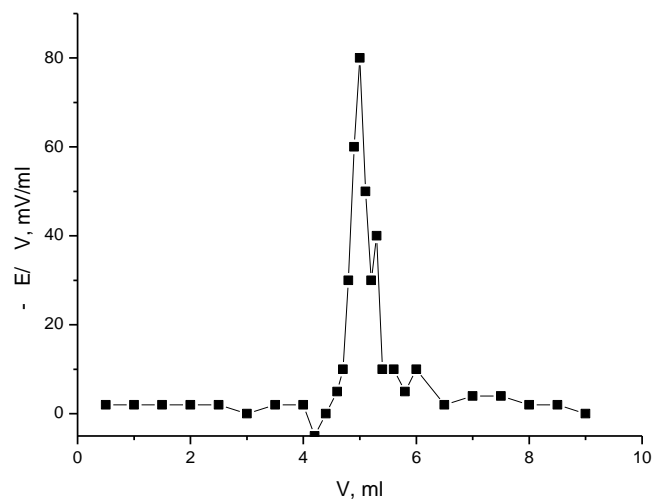
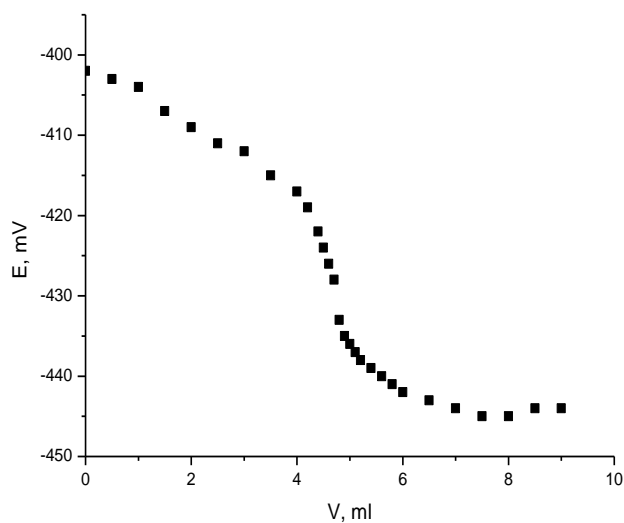


Рисунок 12 – Потенциометрическое определение меди в реальных объектах (проба 1) с использованием электрода на основе $\text{Sr}_{3,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ), pH = 4,8:

а) интегральный вид; б) дифференциальный вид

а)



б)

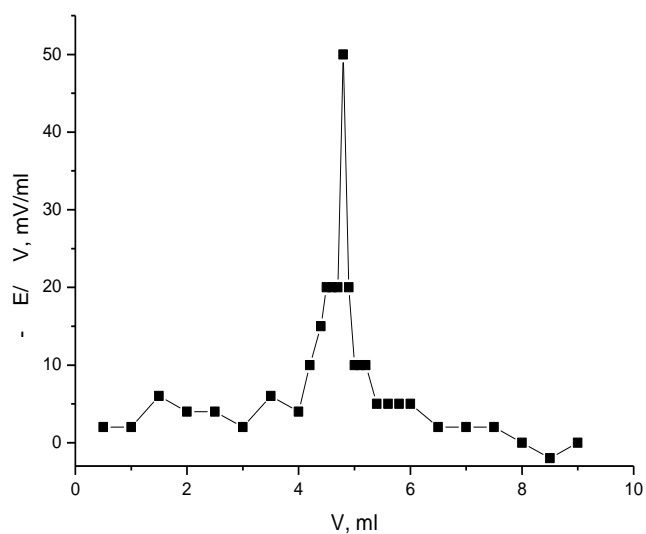
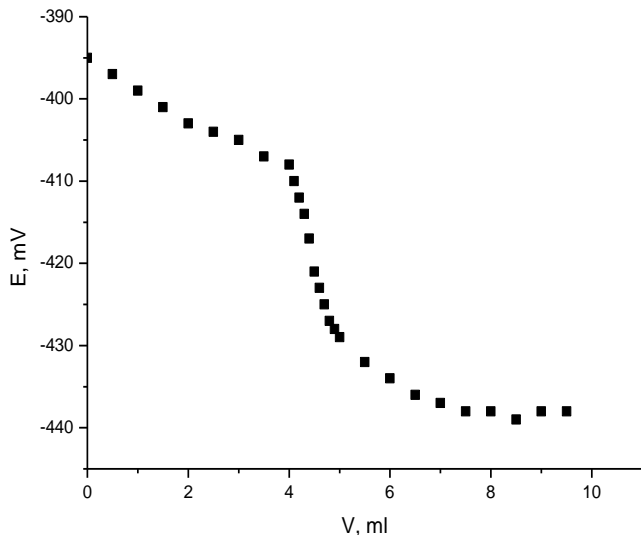


Рисунок 13 – Потенциометрическое определение меди в реальных объектах (проба 2) с использованием электрода на основе $\text{Sr}_{3,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПС), pH = 4,8:

а) интегральный вид; б) дифференциальный вид

а)



б)

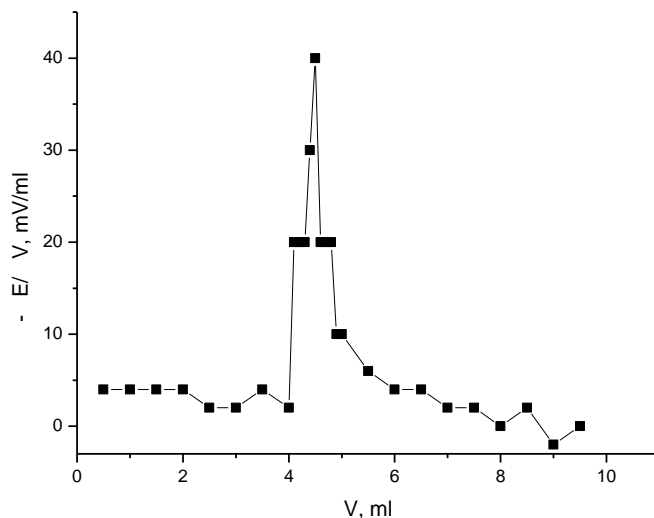


Рисунок 14 – Потенциометрическое определение меди в реальных объектах (проба 2) с использованием электрода на основе $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (ПВХ), pH = 4,8:

а) интегральный вид; б) дифференциальный вид

В таблице 7 приведено сравнение результатов определения меди с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии и потенциометрического титрования при определении меди (II) в реальных объектах.

В первой пробе отходов металлургических производств методом атомно-абсорбционной спектроскопии было установлено наличие ионов свинца (II) и никеля (II) ($C_{\text{Pb(II)}} = 40409$ мг/кг, $C_{\text{Ni(II)}} = 19970$ мг/кг). Двухзарядные катионы внесли незначительную погрешность в определении меди (II) методом потенциометрического титрования. В присутствии свинца (II) и никеля (II) погрешность составила 7,8 – 18,2%. Во второй пробе двухзарядные ионы были обнаружены в следовых количествах, поэтому погрешность определения меди оказалось меньше, чем в пробе 1 (6,6 – 14,1 %).

Работоспособность электродов при потенциометрическом определении меди зависит от состава электродноактивного вещества ИСЭ. У электродов на основе $\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ наблюдаются наилучшие электрохимические характеристики, что связано с его надежной однофазностью и параметрами кристаллической решетки, существенно отличающимися от ЭАВ $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$. ИСЭ на основе $\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ рекомендованы для анализа реальных объектов.

Таблица 7 - Сравнение результатов определения меди с помощью методов ААС и потенциометрического титрования

проба	активная фаза (полимерная матрица)	результаты потенциометрического титрования, %	результаты ААС, %	погрешность, %
1	$\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПС)	$74,64 \pm 1,41$	$80,94 \pm 2,35$	7,8
	$\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	$71,83 \pm 1,41$		11,3
	$\text{Sr}_{3,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПС)	$73,24 \pm 1,41$		9,5
	$\text{Sr}_{3,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	$71,83 \pm 1,41$		11,3
	$\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (ПС)	$67,60 \pm 1,41$		16,5
	$\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	$66,19 \pm 1,41$		18,2
2	$\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПС)	$67,03 \pm 1,34$	$71,75 \pm 1,99$	6,6
	$\text{Sr}_{3,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	$64,35 \pm 1,34$		10,3
	$\text{Sr}_{3,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПС)	$64,35 \pm 1,34$		10,3
	$\text{Sr}_{3,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	$63,01 \pm 1,34$		12,2
	$\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (ПС)	$61,67 \pm 1,34$		14,1
	$\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	$61,67 \pm 1,34$		14,1

Для апробации Cu-СЭ на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в качестве реальных объектов для анализа были выбраны образцы отходов металлургических производств, представленные Центром лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу.

Так как при использовании сконструированных Cu-СЭ в качестве индикаторных в титриметрическом определении меди в искусственно созданных растворах лучшие результаты показали электроды, выполненные по обычной технологии, с ПММА, ПС и ПВХ в качестве инертной матрицы, то для анализа реальных объектов использовали данные ИСЭ.

В работе проведено комплексонометрическое титрование образцов 0,05 моль/л раствором ЭДТА. В качестве независимого метода определения массовой доли меди в анализируемых образцах использовали метод ААС.

Результаты титрования представлены на рис. 15 – 16. Погрешности определения меди в растворе различными электродами приведены в таблице 8 и, в ряде случаев, показывают хорошую воспроизводимость результатов двух методов, особенно в случае использования в потенциометрии полимерных матриц ПС и ПВХ.

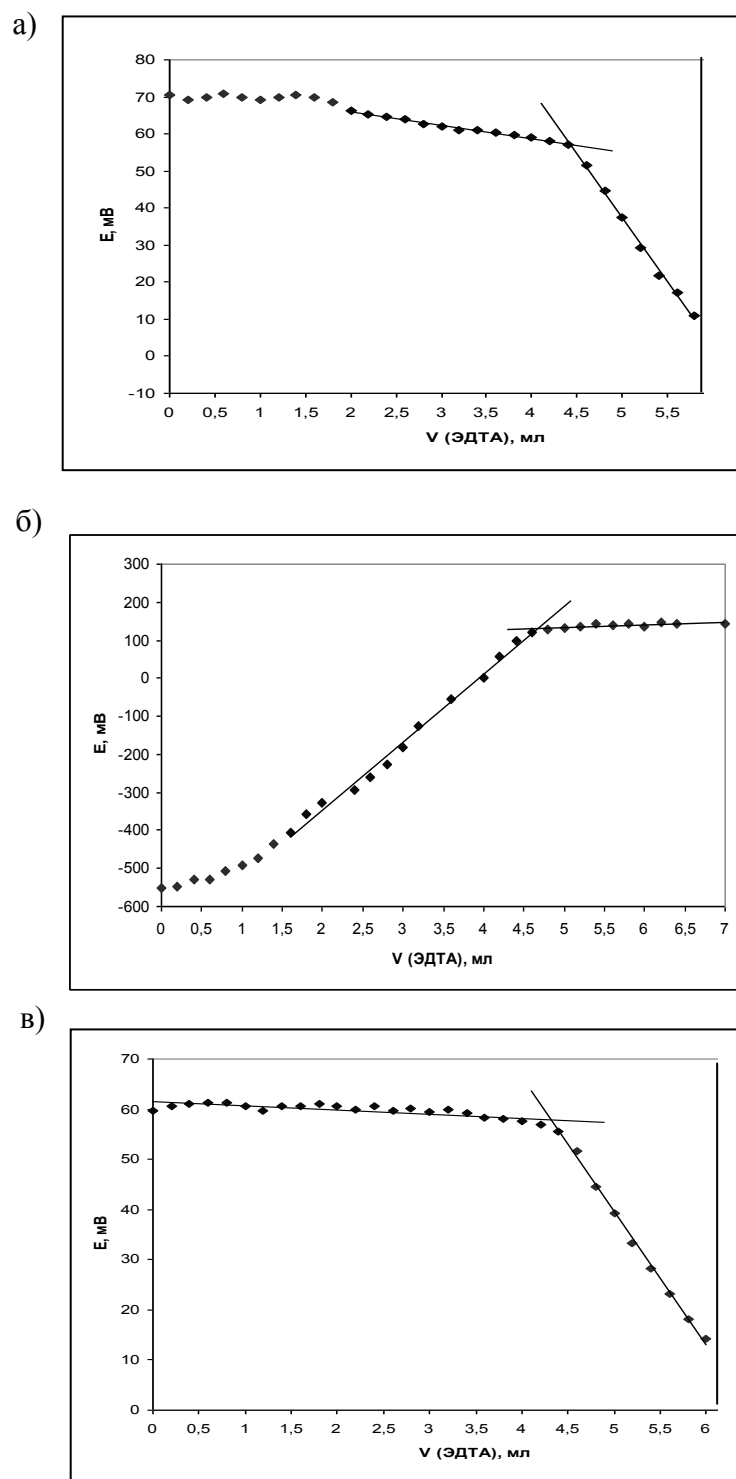


Рисунок 15 – Кривые комплексометрического титрования ($C_{\text{ЭДТА}}=0,05$ моль/л) раствора образца отходов металлургического производства (проба 67/4) с электродом на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($\text{pH}=4,5$) с использованием в качестве инертных матриц: а) ПММА; б) ПС; в) ПВХ.

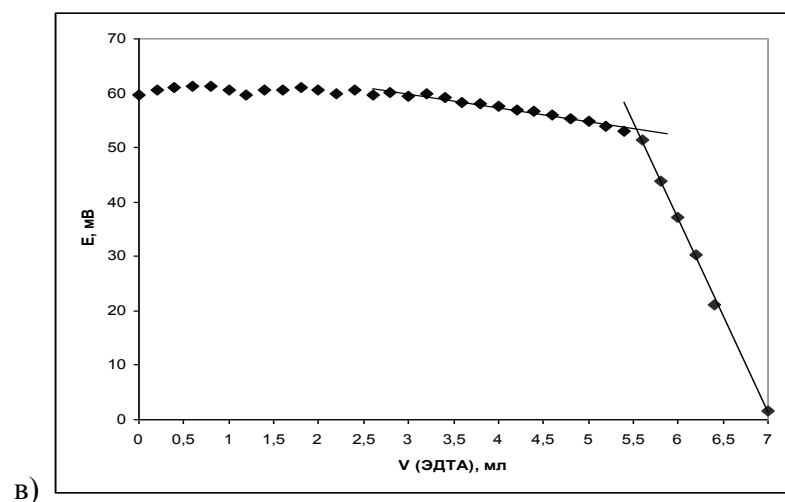
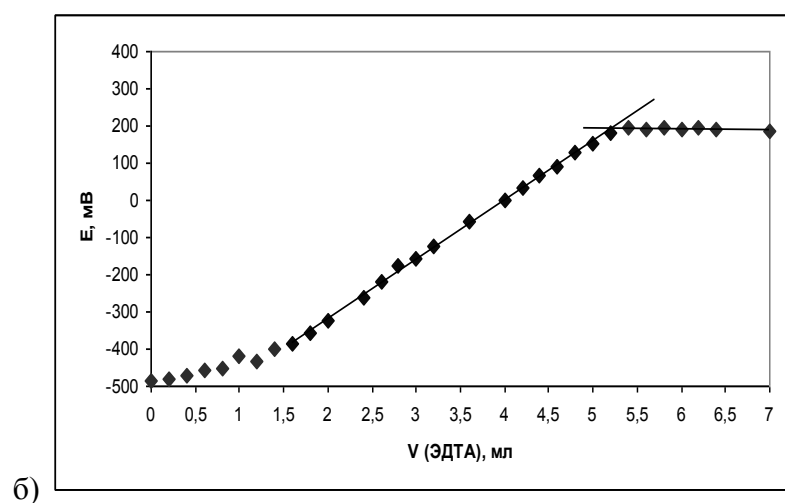
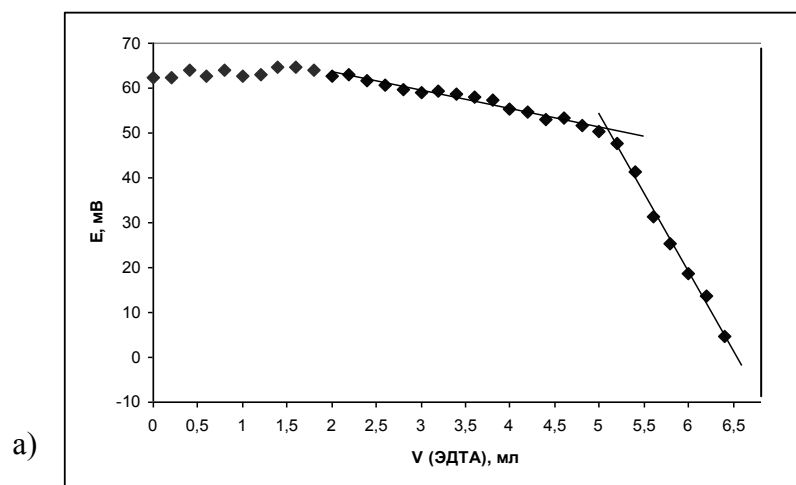


Рисунок 16 – Кривые комплексометрического титрования ($C_{\text{ЭДТА}}=0,05$ моль/л) раствора образца отходов металлургического производства (проба 67/10) с электродом на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($\text{pH}=4,5$) с использованием в качестве инертных матриц: а) ПММА; б) ПС; в) ПВХ.

Таблица 8 – Результаты апробации Cu-СЭ на основе $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в потенциометрическом титровании реальных объектов

Медьсодержащий объект, проба	Полимерная матрица	Содержание меди, %		Погрешность, %
		Потенциометрическое титрование	ААС	
67/4	ПММА	47,3±2,1	51,1±0,4	7,44
	ПС	50,6±1,8		0,98
	ПВХ	46,2±2,6		9,59
67/10	ПММА	76,9±2,2	82,8±0,4	7,13
	ПС	79,9±1,5		3,50
	ПВХ	82,9±1,2		0,12

Преимуществом потенциометрического метода анализа по сравнению с методами ААС и АЭС является относительная простота и дешевизна оборудования и отсутствие необходимости построения градуировочных графиков.

Никельселективные электроды

Сконструированные и аттестованные никельселективные электроды использовали в качестве индикаторных при титриметрическом определении ионов никеля (II) в растворах реальных объектов с потенциометрической индикацией к.т.т. В работе использовалось осадительное титрование 0,1 моль/л раствором гексацианоферрата (II) калия, т.к. при титровании модельных растворов с использованием этого титранта ранее были получены удовлетворительные кривые титрования.

Результаты титрования представлены на рисунках 17 – 28. Значение pH исследуемых растворов устанавливалось с помощью ацетатного буферного раствора (pH = 4,0) из ранее определенной рабочей области pH, т.о., устраняя влияние кислотности раствора на аналитический сигнал.

На кривых титрования фиксируется четкий скачок, положение которого позволяет надежно определить объем титранта в точке эквивалентности и провести расчет содержания Ni в растворе.

В качестве независимого метода определения массовой доли никеля в анализируемых образцах использовали ААС.

Реальными объектами явились отходы металлургических производств с высоким (проба № 1) и низким (проба № 2) содержанием никеля.

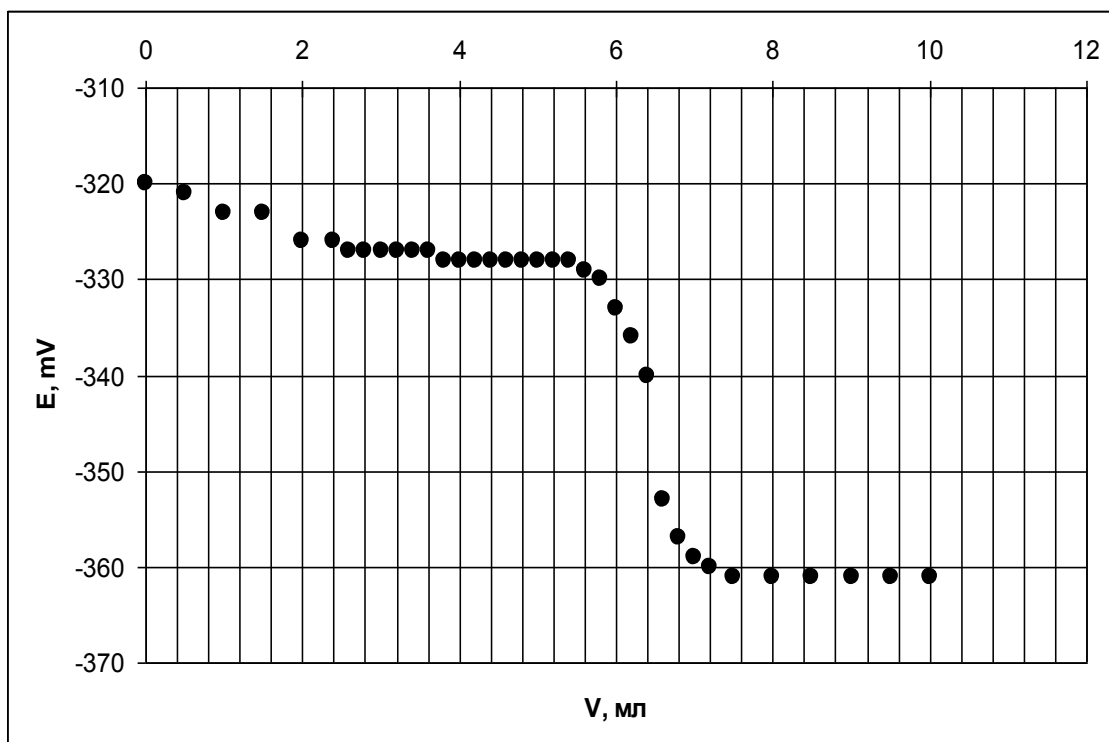


Рисунок 17 - Кривая осадительного титрования пробы №1 при pH = 4,0 с электродом на основе $\text{Ni}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

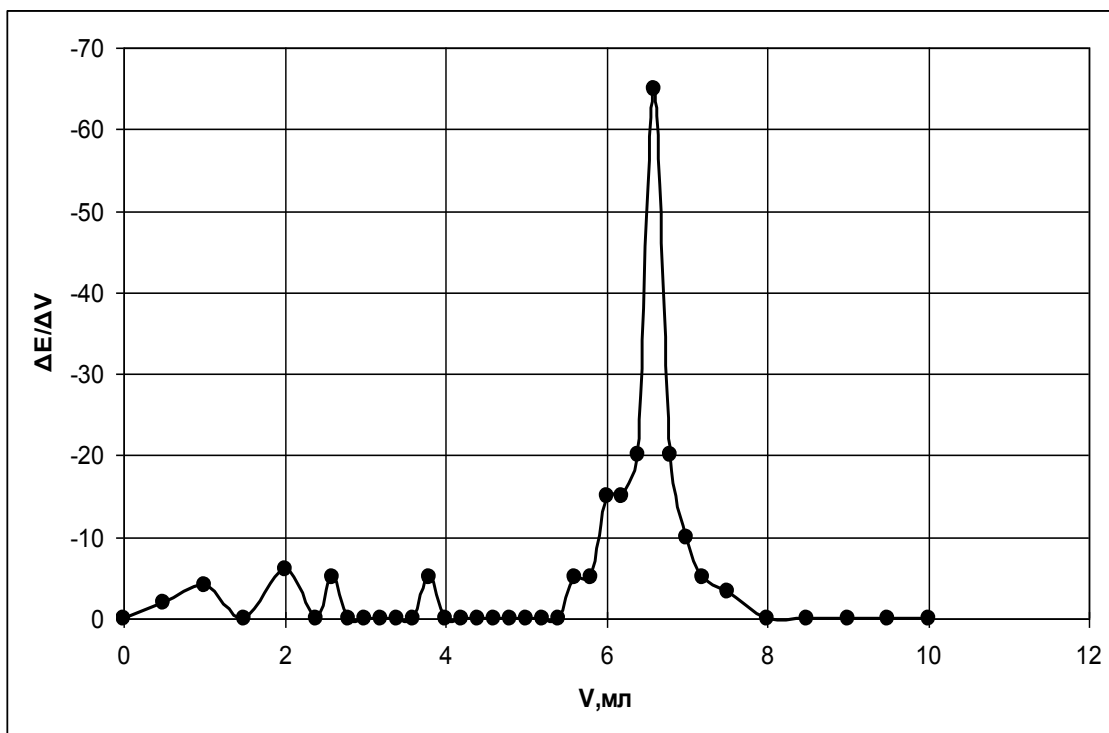


Рисунок 18 - Дифференциальная кривая осадительного титрования пробы №1 при pH = 4,0 с электродом на основе $\text{Ni}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

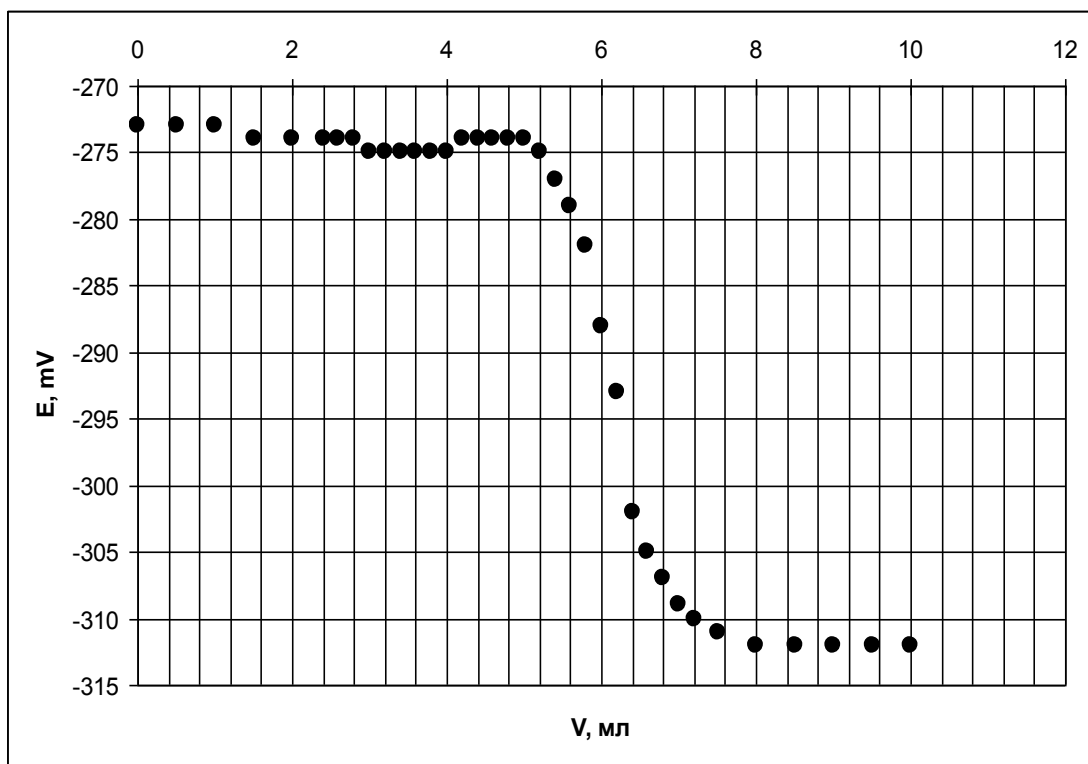


Рисунок 19 - Кривая осадительного титрования пробы №1 при pH = 4,0 с электродом на основе $\text{Ni}_{3,7}\text{Ti}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

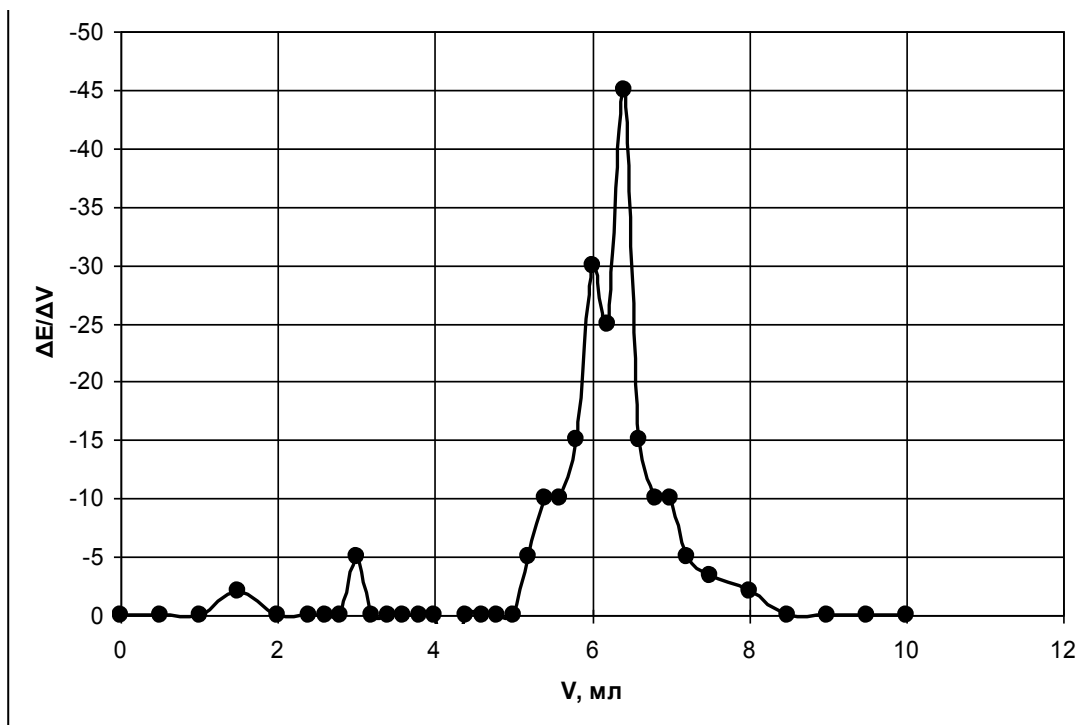


Рисунок 20 - Дифференциальная кривая осадительного титрования пробы №1 при pH = 4,0 с электродом на основе $\text{Ni}_{3,7}\text{Ti}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

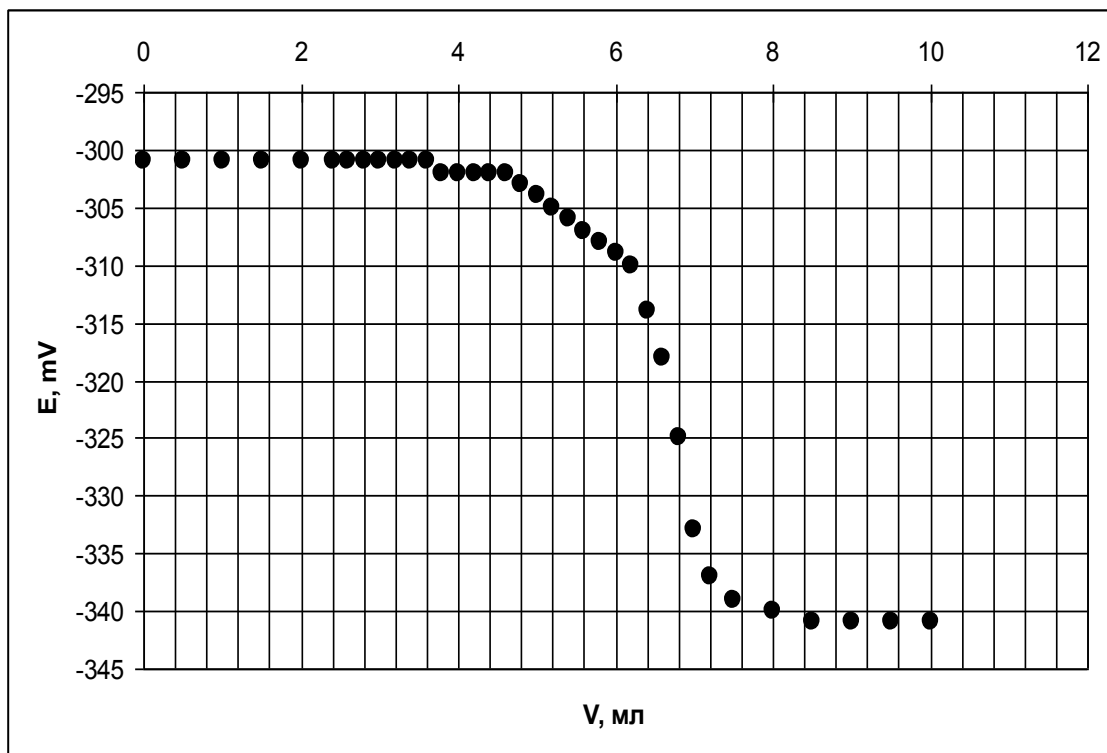


Рисунок 21 - Кривая осадительного титрования пробы №1 при $\text{pH} = 4,0$ с электродом на основе $\text{Ni}_{4-x}\text{Ga}_{2/3x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $x=0,05$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

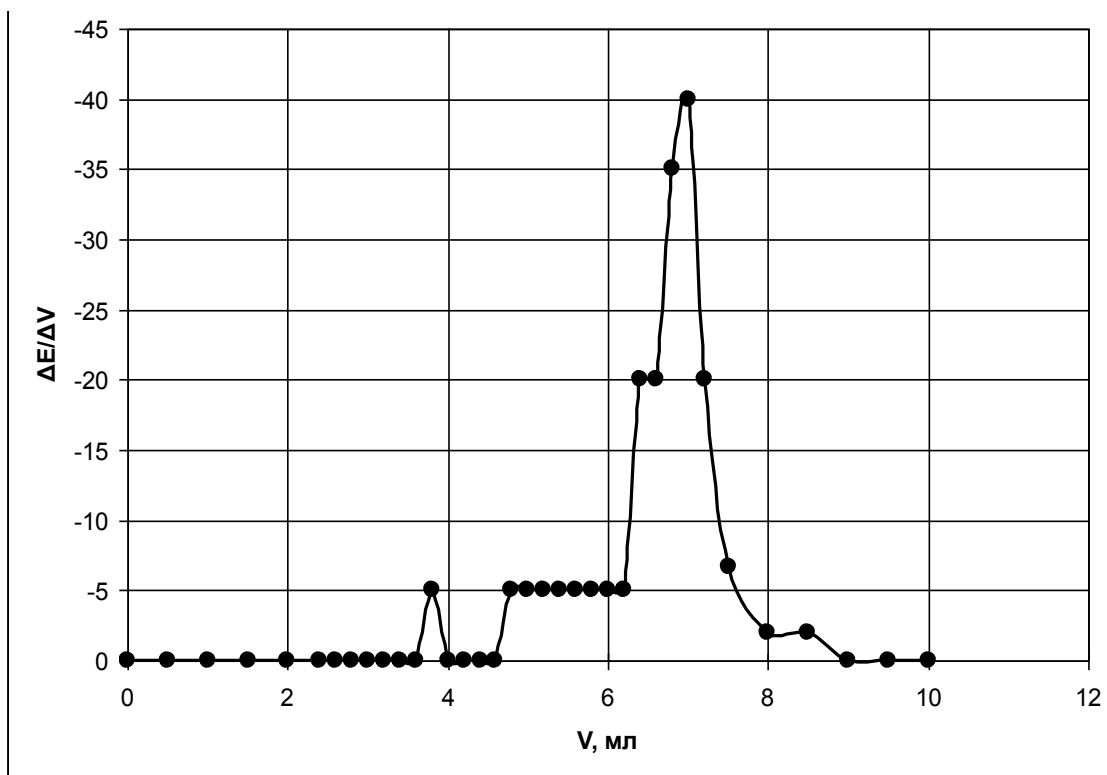


Рисунок 22 - Дифференциальная кривая осадительного титрования пробы №1 при $\text{pH} = 4,0$ с электродом на основе $\text{Ni}_{4-x}\text{Ga}_{2/3x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $x=0,05$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

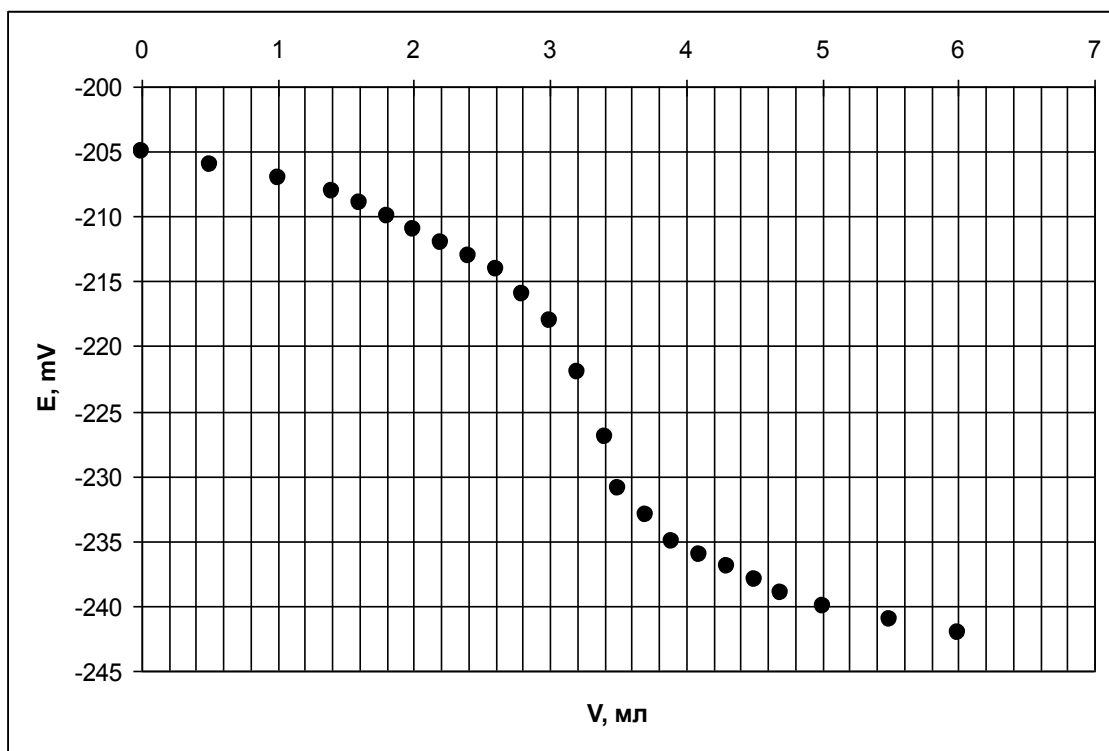


Рисунок 23 - Кривая осадительного титрования пробы №2 при pH = 4,0 с электродом на основе $\text{Ni}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

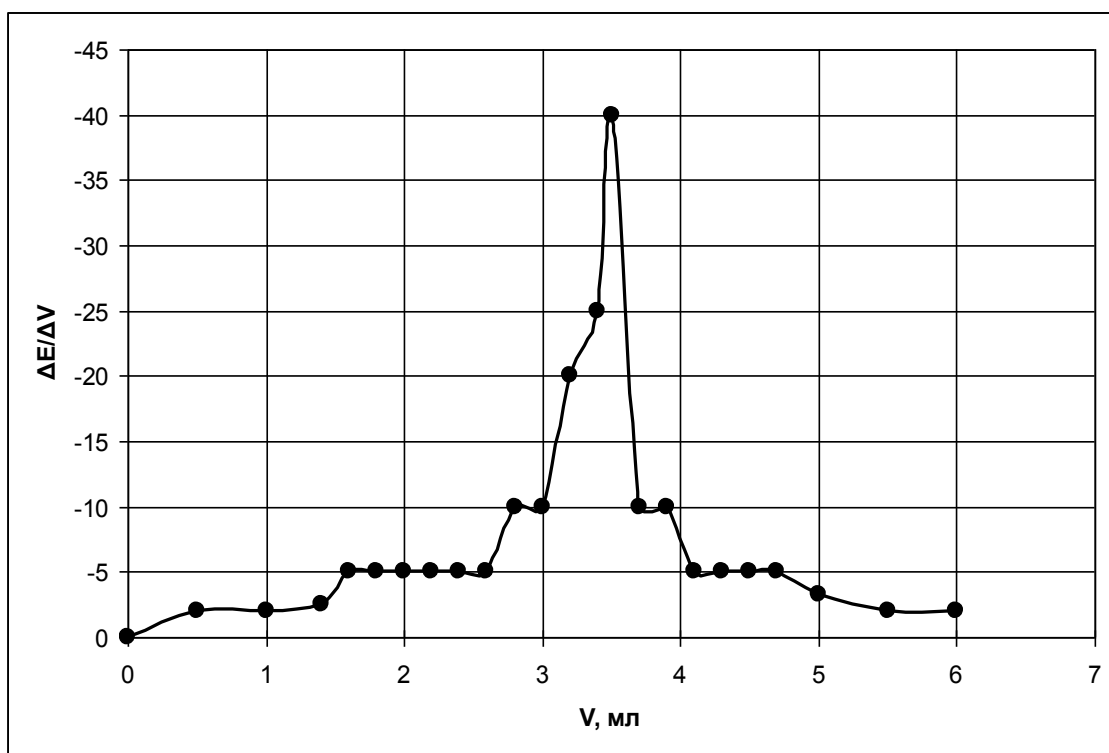


Рисунок 24 - Дифференциальная кривая осадительного титрования пробы №2 при pH = 4,0 с электродом на основе $\text{Ni}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

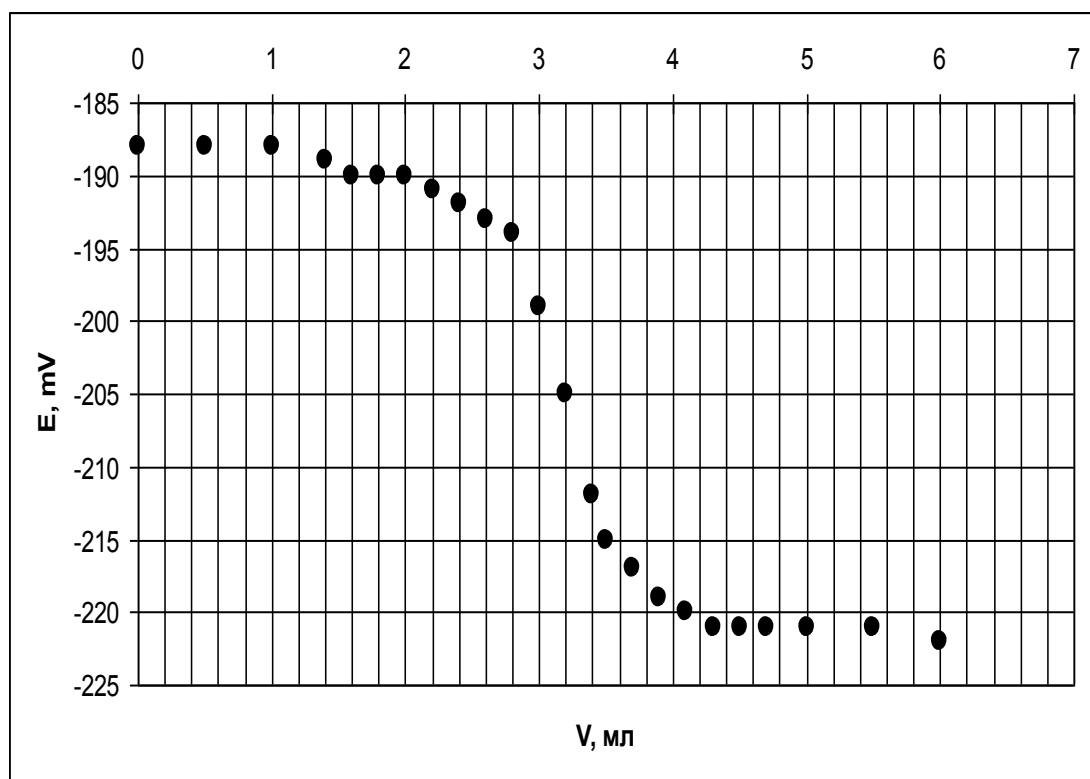


Рисунок 25 - Кривая осадительного титрования пробы №2 при pH = 4,0 с электродом на основе Ni_{3,7}Ti_{0,15}Nb₂O₉ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором K₄[Fe(CN)₆]

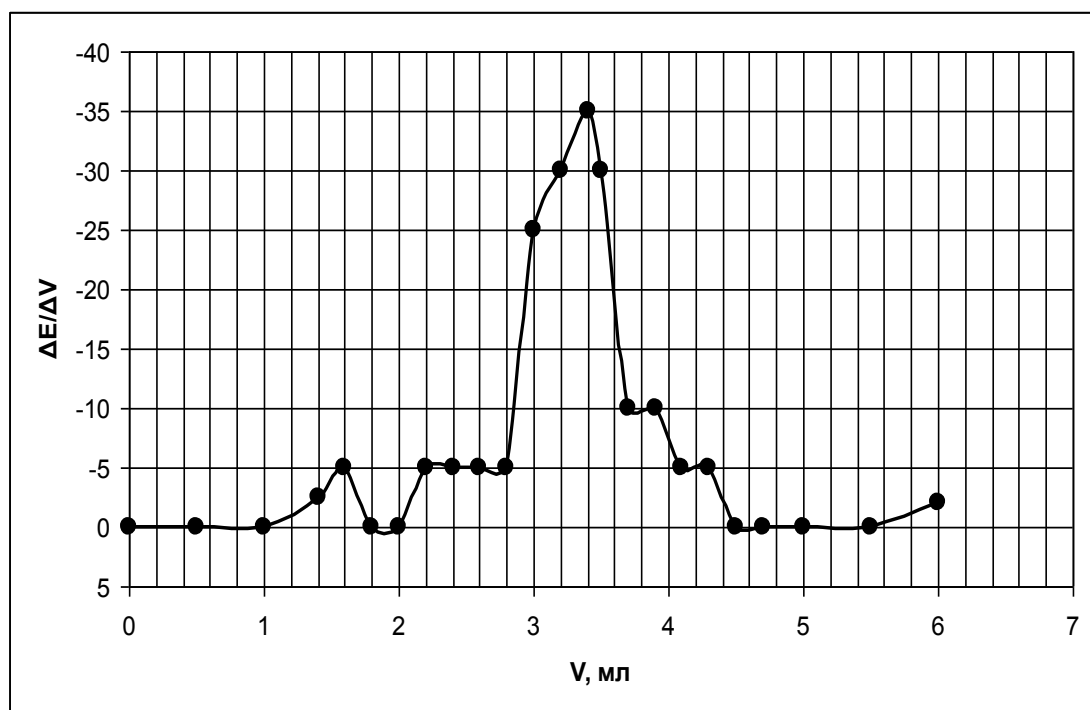


Рисунок 26 - Дифференциальная кривая осадительного титрования пробы №2 при pH = 4,0 с электродом на основе Ni_{3,7}Ti_{0,15}Nb₂O₉ (ПВХ) 0,1 моль/л раствором K₄[Fe(CN)₆]

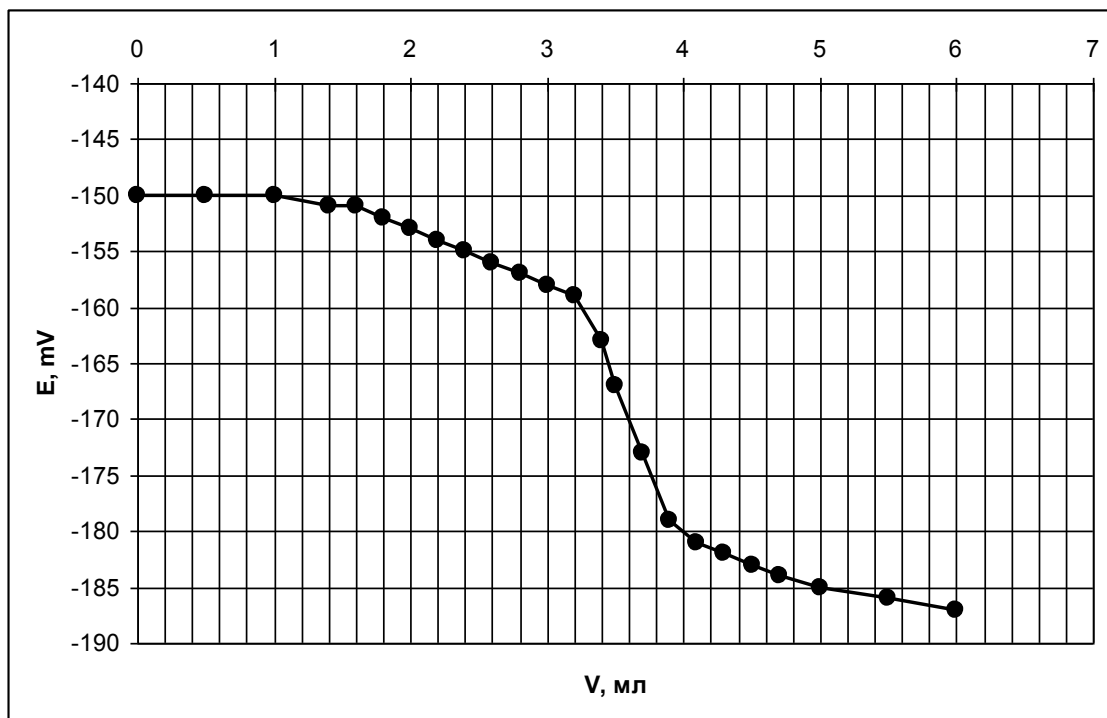


Рисунок 27 - Кривая осадительного титрования пробы №2 при pH = 4,0 с электродом на основе Ni_{4-x}Ga_{2/3x}Nb₂O₉, x=0,05 (ПВХ) 0,1 моль/л раствором K₄[Fe(CN)₆]

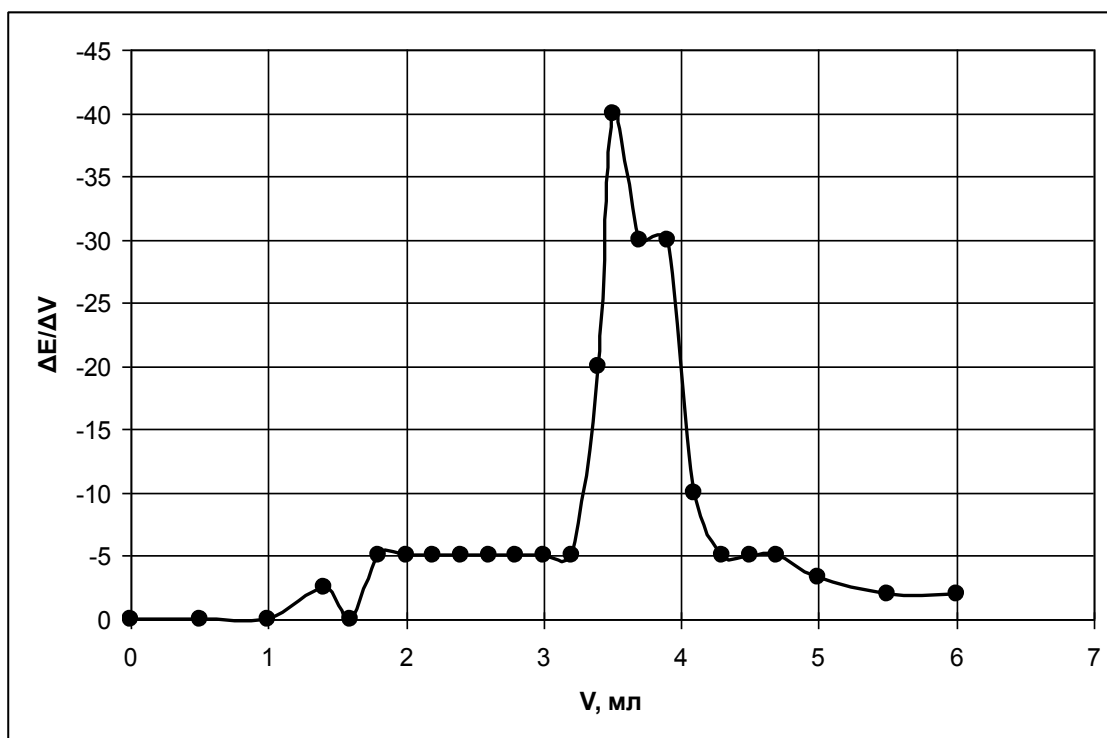


Рисунок 28 - Дифференциальная кривая осадительного титрования пробы №2 при pH = 4,0 с электродом на основе Ni_{4-x}Ga_{2/3x}Nb₂O₉, x=0,05 (ПВХ) 0,1 моль/л раствором K₄[Fe(CN)₆]

Погрешности определения никеля в растворе с использованием различных электродов приведены в таблице 9.

Более надежные результаты получены для титансодержащих твердых растворов на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Таблица 9 - Результаты апробации ИСЭ в потенциометрическом титровании растворов реальных объектов (отходы металлургического производства)

Объект	Состав активной фазы мембраны (матрица)	С, мг/кг		Относительная систематическая погрешность, %
		Потенциометрическое титрование	ААС	
Проба №1	$\text{Ni}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	496994	467753	6,3
	$\text{Ni}_{3,7}\text{Ti}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	481933		3,0
	$\text{Ni}_{(4-x)}\text{Ga}_{(2/3x)}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0,05$, ПВХ)	527114		12,7
Проба №2	$\text{Ni}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	245591	233499	5,2
	$\text{Ni}_{3,7}\text{Ti}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ)	238574		2,2
	$\text{Ni}_{(4-x)}\text{Ga}_{(2/3x)}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0,05$, ПВХ)	270150		15,7

Таким образом, в настоящей работе показана возможность использования Ni-СЭ для определения содержания никеля в реальных объектах методом потенциометрического титрования. Наиболее пригодным электродом для определения содержания никеля в отходах металлургического производства является электрод на основе $\text{Ni}_{3,7}\text{Ti}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ПВХ). Следует также отметить роль ПВХ, который использовали в качестве полимерной матрицы. Возможность применения данных никельселективных электродов основано также на их удовлетворительной селективности по отношению к целому ряду катионов, в т.ч. входящих в состав реальных объектов. Это было показано в предыдущих отчетах по госконтракту.

Кадмийселективные электроды

Была проведена апробация сконструированных электродов в анализе кадмийсодержащих объектов. В качестве индикаторного был выбран электрод на основе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (полимерная матрица - ПММА). Определение кадмия проводилось методом прямой потенциометрии, комплексонометрическим методом с потенциометрической

индикацией к.т.т. и независимым методом атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Исследованы две пробы отходов производства предприятия ОАО «Уральский Завод Химических Реактивов» (г. Верхняя Пышма):

- Проба №1 - Отходы (осадки) реагентной очистки сточных вод
- Проба №2 - Отходы минеральные от газоочистки

В таблице 10 представлены данные о содержаниях кадмия в исследуемых объектах, определенных разными методами.

Таблица 10 - Сравнительная характеристика методов АЭС – ИСП, прямой потенциометрии и потенциометрического титрования при определении кадмия в реальных объектах

Отход	Содержание Cd^{2+} , определенное методом АЭС – ИСП		Содержание Cd^{2+} , определенное методом прямой потенциометрии		Содержание Cd^{2+} , определенное методом потенциометрического титрования	
	моль/л	мг/кг	моль/л	мг/кг	моль/л	мг/кг
Проба №1	0,011	119121	0,013	146134	0,019	213581
Проба №2	0,071	801246	0,072	806695	0,083	933011

Из таблицы 10 следует, что результаты, полученные методом прямой потенциометрии и методом АЭС-ИСП, хорошо согласуются друг с другом. Стоит отметить тот факт, что на определение кадмия не влияют большие содержания железа, никеля и сульфатов, содержащихся в исследуемых реальных пробах. Преимуществом потенциометрического метода анализа по сравнению с методом АЭС – ИСП является относительная дешевизна оборудования. Результаты, полученные методом потенциометрического титрования, заметно отличаются от результатов метода АЭС-ИСП. Возможно, завышение результатов связано с мешающим влиянием других компонентов проб, взятых на анализ. Так, например, отходы (осадки) реагентной очистки сточных вод (проба № 1) содержат большое количество цинка, который также как и кадмий может взаимодействовать с титрантом (ЭДТА).

Была предпринята попытка апробации электрода на основе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (полимерная матрица ПВХ). Определение кадмия проводилось комплексонометрическим методом с потенциометрической индикацией к.т.т. и методом атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. В качестве титранта использован раствор ЭДТА. Для анализа взяты три пробы отходов производства:

- Отходы аккумуляторов – предприятие ООО «Уралтрансгаз»;
- Лом и отходы цветных металлов (содержащих кадмий) – предприятие ОАО «Карпинский электромашиностроительный завод»;
- Аккумуляторы железо–никелевые и кадмий–никелевые отработанные – ОАО «Второе авиационное предприятие».

В таблице 11 представлены данные о содержании кадмия в исследуемых объектах, определенных методами АЭС – ИСП и потенциометрическим титрованием. Из них видно, что результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются друг с другом. Стоит отметить тот факт, что на определение кадмия не влияют большие содержания железа, никеля и сульфатов. Также как и отмечалось выше для других ИСЭ, преимуществом потенциометрического метода анализа по сравнению с методом АЭС – ИСП является доступность оборудования, отсутствие необходимости применения дорогостоящих стандартных образцов состава.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования сконструированных электродов на основе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (структура пирохлора) для определения кадмия в реальных объектах.

Таблица 11 - Сравнительная характеристика методов АЭС – ИСП и потенциометрического титрования при определении кадмия в реальных объектах

Отход	Содержание Cd^{2+} определенное методом АЭС – ИСП		Содержание Cd^{2+} определенное методом потенциометрического титрования	
	моль/л	мг/кг	моль/л	мг/кг
Отходы аккумуляторов	0,029	320000	0,027	302400
Лом и отходы цветных металлов (кадмий и кадмийсодержащие отходы)	0,078	876639	0,080	896000
Аккумуляторы железо–никелевые и кадмий–никелевые отработанные	0,019	217660	0,020	224000

В работе проведена апробация электродов на основе ниобата со структурой перовскита состава $\text{Sr}_{3,3}\text{Cd}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (полимерная матрица - PBX) в анализе кадмийсодержащих объектов. Определение кадмия проводилось методом прямой потенциометрии, методом осадительного титрования с потенциометрической индикацией к.т.т. и методом атомноабсорбционной спектроскопии на приборе «SOLAAR M6». Были проанализированы две пробы отходов реагентной очистки сточных вод, которые предоставлены Центром лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу (г. Екатеринбург). Содержание кадмия в этих образцах существенно отличалось. В пробе № 1 содержание кадмия не превышало 1 %, а в пробе № 2 кадмий является одним из основных макрокомпонентов. Контроль фонового состава исследуемых растворов, в ряде случаев, контролировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа LC-20 Prominence.

В таблице 12 представлены данные о содержаниях кадмия в исследуемых объектах, определенных разными методами.

Таблица 12 - Сравнительная характеристика методов ААС, прямой потенциометрии и потенциометрического титрования при определении кадмия в реальных объектах

Объект	Содержание кадмия, %		
	Прямая потенциометрия	Потенциометрическое титрование	ААС
Проба 1	0,82	0,89	0,84
Проба 2	36,90	41,55	37,42

Из них видно, что результаты, полученные методом прямой потенциометрии и методом ААС, хорошо согласуются друг с другом, особенно для малых концентраций. Результаты, полученные методом потенциометрического титрования, хуже согласуются с результатами метода ААС. Возможно, завышение результатов связано с мешающим влиянием других компонентов, в частности, цинка, сопутствующего кадмию во многих реальных объектах.

Интегральная и дифференциальная кривые комплексонометрического титрования раствора пробы 2 представлены на рисунках 29 – 30.

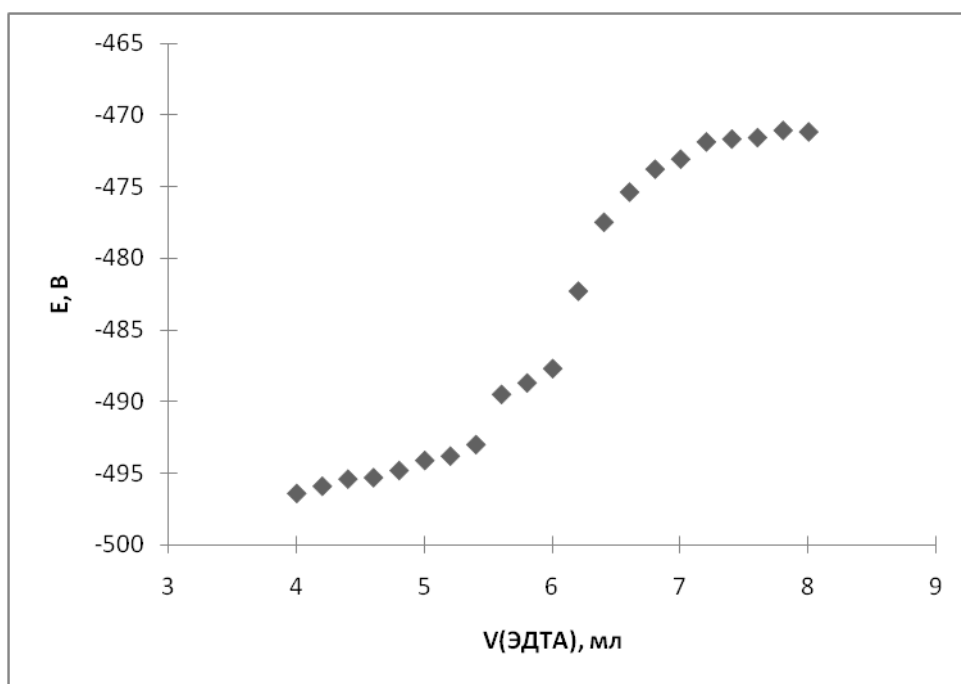


Рисунок 29 – Интегральная кривая комплексометрического титрования 0,3 ммоль раствора пробы 2 с электродом на основе $\text{Sr}_{3,3}\text{Cd}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (полимерная матрица – ПВХ) $\text{pH}=4,5$

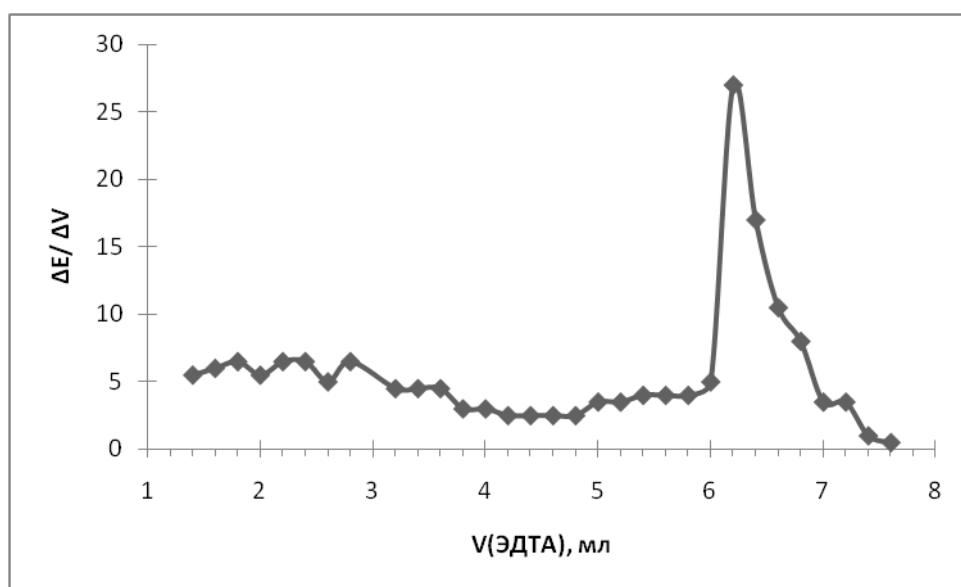


Рисунок 30 – Дифференциальная кривая комплексометрического титрования 0,3 ммоль раствора пробы 2 с электродом на основе $\text{Sr}_{3,3}\text{Cd}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (полимерная матрица – ПВХ) $\text{pH}=4,5$

2.2 Разработка методик потенциометрического анализа

Ниже приводятся основные методические подходы и рекомендации по эксплуатации новых ИСЭ.

Свинцеселективные электроды

При титриметрическом определении ионов свинца с потенциометрической индикацией к.т.т. в качестве индикаторного можно использовать электроды на основе практически всех изученных свинецсодержащих ниобатов (раздел 1.1). Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ–1МЗ.

В качестве титрантов рекомендуются растворы K_2CrO_4 , Na_2SO_4 .

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего ионы свинца, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области кислотности и титруют 0,1 моль/л растворами титрантов до постоянного значения потенциала.

Методика определения свинца в сплаве Вуда

Навеску сплава Вуда массой примерно 3г растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании, выделившийся осадок гидроксида висмута фильтруют через фильтр «желтая лента», переносят в мерную колбу вместимостью 500,0 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего свинец, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области и титруют 0,1 моль/л раствором K_2CrO_4 или Na_2SO_4 .

Строят интегральные и дифференциальные кривые титрования.

По результатам потенциометрического титрования определяют содержание свинца в сплаве Вуда по формуле:

$$\omega = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M}{m \cdot 10} \cdot \frac{V}{V_{al}}, \quad (1)$$

где ω – массовая доля свинца в сплаве Вуда, %; V_T – объем титранта, мл; C_T – концентрация титранта, моль/л; M – молярная масса свинца, 207,20 г/моль; m – масса навески сплава Вуда, взятая для анализа, г; V_{al} – объем аликвоты, мл; V – объем анализируемого раствора, мл.

Методика определения концентрации свинца (II) методом добавок

При определении содержания ионов свинца (II) при помощи метода добавок в качестве индикаторных применяют электроды на основе ниобатов, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ – 1МЗ.

Перед проведением эксперимента необходимо снять градуировочную зависимость и по ней определить крутизну основной электродной функции. Рекомендуемый интервал концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

В исследуемом растворе объемом 50,0 мл устанавливают оптимальное значение pH, затем добавляют к нему 7 – 10 аликвотных порций по 0,1 мл стандартного раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 0,1 моль/л. После каждой добавки снимают установившееся значение ЭДС.

Обработку полученных результатов проводят при помощи метода Грана [1]. Для этого строят график в координатах функции Грана:

$$F = 10^{E/S} - \text{объем добавки } V_{cm},$$

Полученные точки обрабатывают методом наименьших квадратов [2], концентрацию ионов свинца определяют по формуле:

$$c = \frac{a \cdot c_{cm}}{bV_p}, \quad (2)$$

где E – значение ЭДС, мВ;

S – крутизна ОЭФ при данных условиях, мВ/ед.рС;

a и b – коэффициенты уравнения прямой, полученной при обработке результатов по методу наименьших квадратов;

c_{cm} – концентрация стандартного раствора нитрата свинца, моль/л;

V_p – объем анализируемого раствора, мл.

Медьселективные электроды

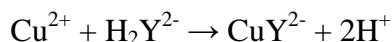
При титриметрическом определении ионов меди с потенциометрической индикацией к.т.т. в качестве индикаторного используют электроды на основе медьсодержащих ниобатов. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ – 1МЗ.

Для проведения осадительного титрования используют в качестве титранта 0,1 моль/л раствор гексацианоферрата (II) калия, а для комплексонометрического титрования 0,1 моль/л раствор ЭДТА. Титрование проводили по методикам, приведенным ниже.

Титрование раствором ЭДТА

Для определения содержания меди в растворе аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую ионы меди, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл и титруют 0,1 моль/л раствором ЭДТА. Значение pH из рабочей области электрода устанавливают с помощью ацетатного буферного раствора.

Скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию комплекса CuY^{2-} :

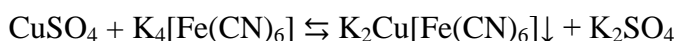


По полученным результатам строят интегральные и дифференциальные кривые титрования в координатах $E(\text{мВ})-V_{\text{титранта}}(\text{мл})$ и $\Delta E/\Delta V(\text{мВ/мл})-V_{\text{титранта}}(\text{мл})$.

Титрование раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую ионы меди, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл. Значение pH из рабочей области электрода устанавливают с помощью ацетатного буферного раствора и титруют 0,1 М раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Для осадительного титрования скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию двойной соли $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



По полученным результатам строят интегральные и дифференциальные кривые титрования в координатах $E(\text{мВ})-V_{\text{титранта}}(\text{мл})$ и $\Delta E/\Delta V(\text{мВ/мл})-V_{\text{титранта}}(\text{мл})$.

Методика определения массовой доли меди в сплаве Деварда

Навеску сплава Деварда массой 3,1995 г растворяют при нагревании в 50% растворе азотной кислоты с добавлением концентрированной соляной кислоты по мере растворения сплава. После растворения сплава полученный раствор отфильтровывают через фильтр «желтая лента», переносят в мерную колбу на 500,0 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего медь, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области электрода и титруют 0,05 моль/л раствором ЭДТА.

Строят интегральные и дифференциальные кривые титрования.

По результатам титрования определяют содержание меди в сплаве Деварда по формуле:

$$\omega = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M}{m \cdot 10} \cdot \frac{V}{V_{al}}, \quad (3)$$

где ω – массовая доля меди в сплаве Деварда, %; V_T – объем титранта, мл; C_T – концентрация титранта, моль/л; M – молярная масса меди, 63,546 г/моль; m – масса навески сплава Деварда, взятая для анализа, г; V_{al} – объем аликвоты, мл; V – объем анализируемого раствора, мл.

Методика определения массовой доли меди в отходах производства

Данная методика может быть использована при анализе металлургических шлаков, съёмов и пыли (пыли тонкой и грубой очистки конвертерных газов).

Навески отходов производства массами 13,7171 г, 1,2984 г, и 1,0643 г для металлургических шлаков, съёмов и пыли и минеральных отходов от газоочистки (оксид меди) растворяют при нагревании в концентрированной азотной кислоте (ос.ч.) при нагревании с добавлением концентрированной соляной кислоты по мере растворения шлака. После растворения полученные растворы отфильтровывают через фильтр «желтая лента», переносят в мерные колбы: пыли тонкой очистки конвертерных газов в мерную колбу вместимостью 50,0 мл; пыли грубой очистки конвертерных газов и минеральные отходы от газоочистки (оксид меди) – в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Растворы доводят до метки дистиллированной водой.

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего медь, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области электрода и титруют 0,05 моль/л раствором ЭДТА.

По результатам потенциометрического титрования определяют содержание меди в отходах производства по формуле:

$$C = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M}{m} \cdot \frac{V}{V_{al}} \cdot 1000, \quad (4)$$

где C – содержание меди в образце, мг/кг; V_T – объем титранта, мл; C_T – концентрация титранта, моль/л; M – молярная масса меди, 63,546 г/моль; m – масса навески отхода, взятая для анализа, г; V_{al} – объем аликвоты, мл; V – объем анализируемого раствора, мл.

Цинкселективные электроды

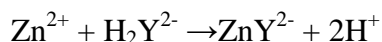
Методика определения цинка в растворе

При титриметрическом определении ионов цинка с потенциометрической индикацией к.т.т. в качестве индикаторного используют электроды на основе

цинксодержащих ниобатов и танталатов состава $\text{Sr}_4\text{Zn}_2\text{M}_2\text{O}_{11}$ (М – Nb, Ta). Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод.

Титрование раствором ЭДТА

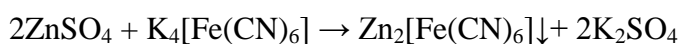
Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего цинк, разбавляют дистиллированной водой до 50.0 мл, устанавливают pH из рабочей области и титруют 0.1 моль/л раствором ЭДТА до постоянного значения потенциала. Скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию комплекса ZnY^{2-} :



Кривые титрования строят в координатах: $E - V_{\text{титранта}}$ и $\Delta E/\Delta V - V_{\text{титранта}}$

Титрование раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего цинк, разбавляют дистиллированной водой до 50.0 мл, устанавливают pH из рабочей области электрода и титруют 0.1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию соли $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



По результатам потенциометрического титрования определяют содержание цинка в образце по формуле:

$$\omega = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M}{m \cdot 10} \cdot \frac{V}{V_{\text{ал}}}, \quad (5)$$

где ω – массовая доля цинка, %; V_T – объем титранта, мл; C_T – концентрация титранта, моль/л; M – молярная масса цинка; m – масса навески, взятая для анализа, г; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, мл; V – объем анализируемого раствора, мл.

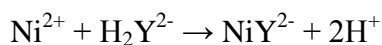
Никельселективные электроды

При титриметрическом определении ионов никеля с потенциометрической индикацией к.т.т. в качестве индикаторных можно использовать электроды на основе практически всех изученных никельсодержащих ниобатов. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭСр - 10135. В качестве титранта используют стандартные растворы ЭДТА и гексацианоферрата (II) калия.

Титрование раствором ЭДТА

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего никель, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области электрода и

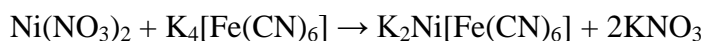
титруют 0,05 моль/л раствором ЭДТА. Скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию комплекса NiY^{2-} .



Кривые титрования строят в координатах: E, мВ - $V_{\text{титранта}}$, мл.

Титрование раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

К аликвотной части анализируемого раствора, содержащего никель, 1 мл 2% раствора желатина, добавляют дистиллированную воду до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области электрода и титруют 0,1 моль/л раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию двойной соли $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3].



Интегральные кривые титрования строили в координатах: E, мВ - $V_{\text{титранта}}$, мл, а дифференциальные в - $\Delta E/\Delta V$, мВ/мл - $V_{\text{титранта}}$, мл.

Расчет проводят по формуле, аналогичной (1).

Методика определения содержания никеля в реальных объектах

В качестве объектов для анализа могут быть отходы металлургического производства, содержащие никель.

Образец пробы массой 8,3646 г растворяют при нагревании в царской водке. После растворения полученный раствор отфильтровывают через фильтр «желтая лента», переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего никель, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области электрода и титруют 0,1 моль/л раствором гексацианоферрата (II) калия.

По полученным данным строят интегральные и дифференциальные кривые титрования в координатах E, мВ - $V_{\text{титранта}}$, мл и $\Delta E/\Delta V$, мВ/мл - $V_{\text{титранта}}$, мл соответственно.

По результатам потенциометрического титрования определяют содержание никеля по формуле:

$$C = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M}{m} \cdot \frac{V}{V_{al}} \cdot 1000 \quad , \quad (6)$$

где C – содержание никеля в образце, мг/кг; V_T – объем титранта, мл; C_T – концентрация титранта, моль/л; M – молярная масса никеля, 58,6934 г/моль; m – масса навески образца, взятая для анализа; V_{al} – объем аликвоты, мл; V – объем анализируемого раствора, мл.

Кадмийселективные электроды

При определении содержания ионов кадмия **методом прямой потенциометрии** в качестве индикаторного используют электроды на основе исследуемых кадмийсодержащих ниобатов. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод.

Готовят серию растворов с известным содержанием ионов кадмия, измеряют значения ЭДС и строят градуировочный график в координатах $E(\text{мВ}) - pC_{Cd}$. Затем измеряют ЭДС в анализируемом растворе и по градуировочной зависимости определяют содержание кадмия в растворе.

Значение pH для построения градуировочных графиков и анализируемого раствора выбирают, исходя из ранее полученной зависимости $E=f(pH)$ из области, в которой значения ЭДС цепи не зависят от pH .

Градуировочную зависимость обрабатывают по методу наименьших квадратов [2].

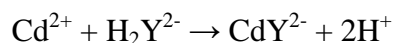
Методика титриметрического определения содержания ионов кадмия

При титриметрическом определении ионов кадмия с потенциометрической индикацией к.т.т. в качестве индикаторного используют электроды на основе кадмийсодержащих ниобатов. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод.

В качестве титрантов используют стандартные растворы ЭДТА и гексацианоферрата(II) калия. Титрование проводят по следующим методикам.

Титрование раствором ЭДТА

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую кадмий, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 см³, устанавливают pH из рабочей области электрода и титруют 0,05 моль/дм³ раствором ЭДТА до постоянного значения потенциала. Скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию комплекса CdY^{2-} :

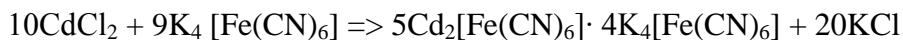


Кривые титрования строят в координатах: $E(\text{мВ}) - V_{\text{титранта}}(\text{мл})$ и $\Delta E/\Delta V(\text{мВ/мл}) - V_{\text{титранта}}(\text{мл})$.

Титрование раствором $K_4[Fe(CN)_6]$

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую кадмий, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают pH из рабочей области электрода и

титруют 0,1 моль/дм³ раствором K₄[Fe(CN)₆]. Скачок потенциала в точке эквивалентности соответствует образованию двойной соли 5Cd₂[Fe(CN)₆]· 4K₄[Fe(CN)₆] [4].



Кривые титрования строят в координатах: E (мВ) – V_{титранта} (мл) и ΔE/ΔV (мВ/мл) – V_{титранта} (мл).

Методика определения кадмия в отходах промышленного производства

Навеску пробы массой 1,0 г помещают во фторопластовую чашку, добавляют 20 см³ концентрированной азотной кислоты и 10 см³ концентрированной фтороводородной кислоты, осторожно перемешивают и нагревают на электрической плитке до 95 °С. При этой температуре пробы доводят до состояния «влажных солей», затем добавляют 5 см³ концентрированной хлорной кислоты и осторожно перемешивают. Нагревают чашки с анализируемыми пробами до прекращения выделения паров хлорной кислоты, затем охлаждают. Охлажденные пробы выщелачивают в 20 см³ раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 6 моль/дм³ при слабом нагревании в течение 30 минут. После охлаждения анализируемый раствор переносят в колбу вместимостью 100 см³, доводят бидистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и помещают в полиэтиленовый флакон вместимостью 100 см³.

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего кадмий, разбавляют дистиллированной водой до 50,0 мл, устанавливают рН из рабочей области электрода (рН = 4,5) и титруют 0,1 моль/л раствором ЭДТА.

По полученным результатам строят интегральные кривые титрования в координатах E(мВ)-V_{титранта}(мл). По результатам потенциометрического титрования определяют содержание кадмия в отходах производства по формуле:

$$C = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M}{m} \cdot \frac{V}{V_{al}} \cdot 1000, \quad (7)$$

где С – содержание меди в образце, мг/кг; V_Т – объем титранта, мл; С_Т – концентрация титранта, моль/л; М– молярная масса кадмия, 112,411 г/моль; m – масса навески отхода, взятая для анализа, г; V_{al} – объем аликвоты, мл; V – объем анализируемого раствора, мл.

3 Отчет по обобщению и оценке результатов исследований

3.1 Методы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования новых явлений, механизмов или закономерностей

Детализированный план исследований на 6 этапе выполнения проекта «Создание новых ИСЭ для аналитического определения тяжелых металлов» предусматривал: 1) выбор, апробацию наиболее перспективных, имеющих наилучшие электрохимические характеристики электродов в анализе реальных объектов (сточные воды, лом цветных металлов, цветные сплавы и т.д.); 2) разработку методик потенциометрического анализа с использованием новых ИСЭ в качестве индикаторных для определения ионов тяжелых металлов. Внедрение ИСЭ в учебно-научный процесс химического факультета УрФУ; 3) публикацию НИР в зарубежных журналах или журналах ВАК.

На заключительном этапе работ по госконтракту проведена систематизация полученных результатов исследования электрохимического поведения многих сконструированных новых электродов для возможного их использования в анализе водных растворов, содержащих катионы тяжелых металлов.

Сопоставляя результаты аттестации и апробации ИСЭ на модельных объектах, были выделены наиболее перспективные структурные типы и составы ниобатов и танталатов двухвалентных металлов, пригодных для создания на их основе мембран ИСЭ, применимых в реальной аналитической практике.

Таким перспективными сложнооксидными фазами являются:

- ниобаты и танталаты со структурой криолита состава $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Zn}_2\text{M}_2\text{O}_{11}$ (M – Nb, Ta), $\text{Sr}_4\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$;
- ниобаты и танталаты со структурой перовскита состава $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$;
- допированные гетеровалентными добавками ниобаты на основе структуры $\text{Pb-Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ состава $\text{Ni}_{4-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Ni}_{4-x}\text{Ga}_{2/3x}\text{Nb}_2\text{O}_9$;
- ниобаты и танталаты со структурой слоистого перовскита состава $\text{Ca}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$;
- двойные и тройные ниобаты со структурой пироклора $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_4\text{O}_{11}$.

ИСЭ с мембранами на основе указанных сложных оксидов апробированы в анализе реальных объектов. Для некоторых из них предложены конкретные методики потенциометрического определения тяжелых металлов в растворах, приведенных в разделе 2.2. В отчете приводятся следующие конкретные методики, разработанные в ходе выполнения работ по госконтракту:

- методика определения свинца в сплаве Вуда;
- методика определения свинца методом добавок;
- методика определения массовой доли меди в сплаве Деварда;
- методика определения массовой доли меди в отходах производства;
- методика определения цинка в растворе;
- методика определения содержания никеля в реальных объектах (отходы металлургических производств);
- методика титриметрического определения содержания кадмия;
- методика определения кадмия в отходах промышленных производств.

По предварительной оценке некоторые ИСЭ могут найти применение в экспрессном определении содержания токсичных тяжелых металлов в водных объектах различной природы.

Основной целью 6 этапа явились выбор и апробация ИСЭ для анализа реальных объектов (отходы промышленного производства). Реализация этого направления позволила сделать вывод о пригодности ряда сконструированных и аттестованных ИСЭ в аналитической практике при определении свинца, меди, кадмия, никеля в растворах.

В работе исследован широкий круг реальных объектов, среди которых:

- сплавы Вуда, Деварда;
- металлургический шлак;
- пыли тонкой очистки конвертерных газов;
- пыли грубой очистки конвертерных газов;
- отходы металлургических производств;
- отходы реагентной очистки сточных вод;
- отходы минеральные от газоочистки;
- лом и отходы цветных металлов;
- аккумуляторы железо-никелевые и кадмий-никелевые отработанные.

Объекты для исследования были предоставлены промышленными предприятиями Среднего Урала и Центром лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу.

Такой широкий круг исследуемых объектов позволяет считать заявленную цель полностью выполненной.

В ряде случаев анализ с использованием новых ИСЭ показал удовлетворительную точность (правильность и прецизионность) определения тяжелых металлов, что подтверждено независимыми современными методами (ААС и АЭС) (раздел 2.1).

Полноту решения задач и поставленных целей подтверждает опубликованная статья Подкорытова А.Л., Штина С.А., Хусаеновой А.Р., Кудакаевой С.Р., Гончаревича А.В. «Синтез и электрохимические свойства твердых растворов $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$ (M – Sr, Ba)» в журнале Неорганические материалы, 2012, том 48, № 9, с. 1053–1057, а также внедрение результатов выполнения работ по ГК в Центре лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу.

Исследование проведено на основе общепринятых положений ионометрии и не противоречит фундаментальным основам теории потенциометрического анализа с использованием ИСЭ, которые изложены в известных монографиях [5-14], а также в обзорных оригинальных статьях, опубликованных в последнее время [15-17].

Авторы ряда публикаций отмечают, что поиск новых электродноактивных материалов является одним из направлений развития современной ионометрии. Именно этой цели и посвящены работы, выполненные по настоящему госконтракту. Экспериментальные исследования, проведенные на заключительных этапах работы, показали перспективность дальнейшего поиска нетрадиционных материалов для создания чувствительных электрохимических сенсоров, в т.ч., ионоселективных электродов.

Результаты выполнения работ по ГК № П984 от 27.05.2010 г. соответствуют мировому научно-техническому уровню. Полученные на заключительном этапе работ результаты, в совокупности с изложенным ранее, позволяют выделить целый ряд достоинств сконструированных новых ИСЭ и методик потенциометрического анализа с их использованием.

Преимуществом предложенного потенциометрического метода определения тяжелых металлов с использованием ИСЭ, по сравнению с другими современными методами анализа, является относительная дешевизна и доступность оборудования, экспрессность проведения потенциометрических определений. Кроме того, отсутствует необходимость использования стандартных образцов и построения градуировочных графиков (исключая прямую потенциометрию).

Применимость ИСЭ в анализе широкого круга реальных объектов, показанная в настоящей работе, свидетельствует об эффективности предложенных методик экспрессного определения тяжелых металлов.

При этом поведение большинства рекомендованных ИСЭ характеризуется удовлетворительной прецизионностью и правильностью полученных результатов.

3.2 Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики

Положительные результаты апробации сконструированных новых ИСЭ в анализе реальных объектов позволяют надеяться на их применение в аналитической практике.

По результатам заключительного этапа работ кадмийселективные электроды, сконструированные и аттестованные в настоящем исследовании, а также методические рекомендации по их эксплуатации переданы и успешно апробированы на практике в отделе аналитического контроля почв и отходов Центра лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу. ИСЭ показали свою работоспособность, и при их использовании получены удовлетворительные результаты анализа промышленных проб, предоставленных Центру предприятиями цветной металлургии Уральского региона.

Применимость новых ИСЭ подтверждена согласованностью данных потенциометрического анализа и результатов других независимых методов (ААС, АЭС).

В приложении представлен акт о передаче кадмийселективных электродов и рекомендаций по их использованию в Центр лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу (ЦЛАТИ по УФО).

3.3 Рекомендации по использованию результатов ПНИР при создании научно-образовательных курсов

Результаты работ по выполнению государственного контракта П984 от 27 мая 2010 года использованы при чтении специальных курсов «Прикладная химия твердого тела» и «Электрохимические методы анализа» для студентов департамента «Химический факультет» Института естественных наук УрФУ, обучающихся по магистерским программам «Аналитическая химия», «Химия твердого тела» и «Химия окружающей среды».

В 2012 году в учебный процесс кафедры аналитической химии департамента «Химический факультет» внедрен спецкурс «Ионоселективные электроды», который содержит итоговые разработки по ионоселективным электродам, полученные при выполнении работ по госконтракту.

Часть результатов НИР, выполненных в рамках тематики ГК П984 от 27.05.2010 г., включена в монографию Подкорытова А.Л., Штина С.А., Кудакоевой С.Р. «Сложные оксиды на основе ниобатов двухвалентных металлов» (издательство LAP Lambert Academic Publishing), которая рекомендована для студентов химических специальностей университетов.

4. Публикации результатов НИР

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель проректора по науке
ФГАОУ УрФУ

А.О. Иванов



18 20 14

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) заместитель
директора Института естественных наук УрФУ, профессор, д.х.н. Черепанов Владимир
Александрович

(наименование подразделения)

рассмотрев статью А.Л. Подкорытова, С.А. Штина, А.Р. Хусаеновой, С.Р. Кулакаевой,
А.В. Гончаревича «Синтез, аттестация и электрохимические свойства твердых растворов
 $Pb_{1-x}Me_xNb_2O_8$ (Me – Sr, Ba)»;

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов не следует
(следует ли)

получить разрешение _____
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может
быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Заместитель директора ИЕН УрФУ,
профессор, д.х.н. _____

В.А. Черепанов

Главный специалист ОНТИ УНИ _____

Н.П. Невраева

Зам. начальника Первого отдела _____

А.Г. Гришин

УДК 541.133.1:546.42'882-31

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

 $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$ ($M - Sr, Ba$)

© 2012 г. А. Л. Подкорытов, С. А. Штин, А. Р. Хусаенова, С. Р. Кудакеева, А. В. Гончаревич

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Поступила в редакцию 12.12.2011 г.

Синтезированы и изучены свойства твердых растворов $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$ ($M - Sr, Ba$). Методом РФА установлены области существования твердых растворов, исследованы температурные зависимости электропроводности. Показана принципиальная возможность использования ниобатов в качестве электродноактивных веществ свинецселективных электродов.

ВВЕДЕНИЕ

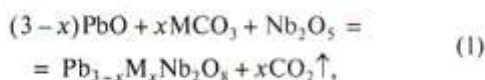
Сложноксидные фазы на основе ниобатов и танталатов могут найти применение в качестве электродноактивных материалов мембран новых электрохимических сенсоров. Их химическая устойчивость, особенности кристаллического строения, смешанная ионно-электронная проводимость, наличие ионообменных свойств позволили успешно испытать соединения в ионометрии. В частности, некоторые электроды на основе сложных ниобатов, содержащих никель, свинец и кадмий, рекомендованы для апробации их в потенциометрическом анализе [1–4].

Целью настоящей работы является синтез малоизученных твердых растворов $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$ ($M - Sr, Ba$) со структурой гексагонального пирохлора, их аттестация различными методами и исследование основных электрохимических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных для твердофазного синтеза использовали Nb_2O_5 (ОСЧ-7-3), α - PbO “ч.д.а.”, $SrCO_3$ (ОСЧ-7-2), $BaCO_3$ (ОСЧ-7-2), предварительно прокаленные ($\tau = 3$ ч) для удаления следов влаги и получения устойчивых модификаций при 1200, 500, 600 и 600°C соответственно.

Твердофазный синтез проводили по следующим уравнениям реакций:



где $M - Sr, Ba$; $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.

Для лучшей гомогенизации смеси в качестве дисперсионной среды использовали изопропиловый спирт. Навески исходных веществ взвешивали на аналитических весах ACCULAB Sartorius group ALC-210d4 с точностью ± 0.0001 г. При выборе условий синтеза были учтены температуры

плавления исходных веществ и их летучесть. Твердофазный синтез осуществляли при ступенчатом повышении температуры в интервале 600–900°C в алундовых тиглях на воздухе в силитовых печах. Экспериментально установлено, что заметная летучесть исходного оксида свинца наблюдается при температуре 800°C. Потеря массы при прокаливании в течение часа при этой температуре составляет около 1%. Температура начала взаимодействия в реакционных смесях, содержащих оксид свинца, по данным [5], составляет 600–620°C. Поэтому начальные температуры синтеза (600–700°C) обеспечивают связывание оксида свинца в менее летучие промежуточные соединения. Контроль температуры осуществляли с помощью Pt–Pt/Rh-термопары в комплекте с вольтметром В7-38. Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ C$.

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α -излучение) позволил установить границы существования твердых растворов.

Анализ распределения частиц порошков по размерам выполняли методом лазерной дифракции на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

Для измерения электропроводности синтезированные образцы прессовали в брикеты диаметром 10 мм и спекали при 900°C в течение 4 ч. Измерение температурных зависимостей электропроводности проводили двухконтактным методом с помощью RCL-измерителя ($f = 1$ кГц) в режиме охлаждения на воздухе в интервале температур 500–900°C. При повторных измерениях наблюдалась удовлетворительная сходимость результатов. Относительная погрешность определения электропроводности не превышала 1%.

Для исследования электродноактивных свойств полученных материалов были сконструированы пленочные электроды с твердым контактом. В качестве инертной матрицы использовали полисти-

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$

Состав	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V \pm 0.5, \text{\AA}^3$
$Pb_3Nb_2O_8$	7.533 ± 0.007	10.830 ± 0.015	614.6
$Pb_{2.9}Sr_{0.1}Nb_2O_8$	7.531 ± 0.005	10.828 ± 0.014	614.1
$Pb_{2.8}Sr_{0.2}Nb_2O_8$	7.541 ± 0.007	10.838 ± 0.013	616.3
$Pb_{2.9}Ba_{0.1}Nb_2O_8$	7.537 ± 0.002	10.761 ± 0.015	611.3
$Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$	7.557 ± 0.002	10.730 ± 0.017	612.8
$Pb_{2.7}Ba_{0.3}Nb_2O_8$	7.538 ± 0.003	10.730 ± 0.012	609.7
$Pb_{2.6}Ba_{0.4}Nb_2O_8$	7.523 ± 0.004	10.703 ± 0.018	605.7

рол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), диацетат целлюлозы (ДАЦ), поливинилхлорид (ПВХ).

Cu|сплав Вуда|мембрана|иссл. р-р||KCl_{нас.} AgCl|Ag|Cu.

Зависимость потенциала Pb-CЭ от концентрации Pb(II) исследовали в растворах $Pb(NO_3)_2$ в интервале концентраций 1×10^{-9} – 1×10^{-1} моль/л при постоянном значении pH в интервале 2.0–5.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате твердофазного синтеза, проведенного по уравнению (1), были получены образцы твердых растворов $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$. По данным РФА, области гомогенности твердых растворов составили: для $Pb_{3-x}Sr_xNb_2O_8$ $0 < x \leq 0.2$; для $Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$ $0 < x \leq 0.4$. Несмотря на близость ионных радиусов свинца (1.19 нм) и стронция (1.18 нм) [6], область гомогенности в стронциевой системе существенно меньше, чем в бариевой, что может быть обусловлено отсутствием соединения “ $Sr_3Nb_2O_8$ ” в системе $SrO-Nb_2O_5$ [7]. Для системы $Pb_3Nb_2O_8-Ba_3Nb_2O_8$ изоморфному замещению способствует наличие в системе $BaO-Nb_2O_5$ аналогичного соединения $Ba_3Nb_2O_8$ со сходным структурным мотивом, устойчивого при высоких температурах [8]. Кроме того, различие в ионных радиусах свинца и бария (1.35 нм)

Перед работой электроды выдерживали в растворе $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 10^{-3} моль/л при замкнутой электрической цепи до установления постоянного значения потенциала.

Измерение ЭДС проводили на иономере Анион-4100 в режиме милливольтметра. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Кислотность растворов контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07.

Основные характеристики свинцеселективных электродов (Pb-CЭ) изучали, измеряя ЭДС гальванической ячейки:

[6] не превышает 13%, что не исключает возможность ограниченного изоморфизма [9–11].

Основные кинетические параметры процессов синтеза твердых растворов $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$ аналогичны ранее полученным для других свинецсодержащих ниобатов [5, 12, 13].

Рассчитанные параметры гексагональной элементарной ячейки твердых растворов приведены в табл. 1. Образование твердых растворов сопровождается незначительными изменениями параметров и объема элементарной ячейки по сравнению с матричной фазой $Pb_3Nb_2O_8$. Для аттестации полученных однофазных образцов изучены размеры частиц методом лазерной дифракции. На рис. 1 в качестве примера приведено распределение частиц $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ по размерам. Видно, что доминирующий размер частиц составляет 5–10 мкм. Образцы, содержащие стронций, более полидисперсны, с размером зерен от 5 до 40 мкм. Состав твердых растворов не оказывает значительного влияния на размерные характеристики порошков.

По результатам химического анализа, твердые растворы $Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$ устойчивы к кислотным средам. Лишь после недельной выдержки образцов с $x = 0.1$ и 0.2 в 0.1 М азотной кислоте удается обнаружить ионы свинца в растворе.

Аттестация твердых растворов $Pb_{3-x}M_xNb_2O_8$ дополнена результатами измерения температурных зависимостей электропроводности (рис. 2). Значения электропроводности (σ) и энергии активации (E_a) на низко- и высокотемпературном участках общей проводимости приведены в табл. 2. Из полученных данных следует, что барийсодержащие образцы имеют более высокую проводимость, чем матричная фаза $Pb_3Nb_2O_8$ и стронцийсодержащие твердые растворы. С учетом этого, а также более широкой области гомогенности и

Таблица 2. Электротранспортные свойства ниобатов

Состав	$-\lg \sigma$ [См/см]		$E_a, \text{эВ}$		$t_{\text{пер}}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 5^\circ$)
	800 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	$t > t_{\text{пер}}$	$t < t_{\text{пер}}$	
$Pb_3Nb_2O_8$	4.06	5.30	1.16	1.01	580
$Pb_{2.8}Sr_{0.2}Nb_2O_8$	4.54	5.80	1.51	1.04	705
$Pb_{2.9}Ba_{0.1}Nb_2O_8$	4.06	5.34	1.32	1.04	660
$Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$	3.99	5.20	1.30	0.87	655
$Pb_{2.7}Ba_{0.3}Nb_2O_8$	3.94	5.12	1.17	0.96	670
$Pb_{2.6}Ba_{0.4}Nb_2O_8$	4.12	5.37	1.35	1.02	630

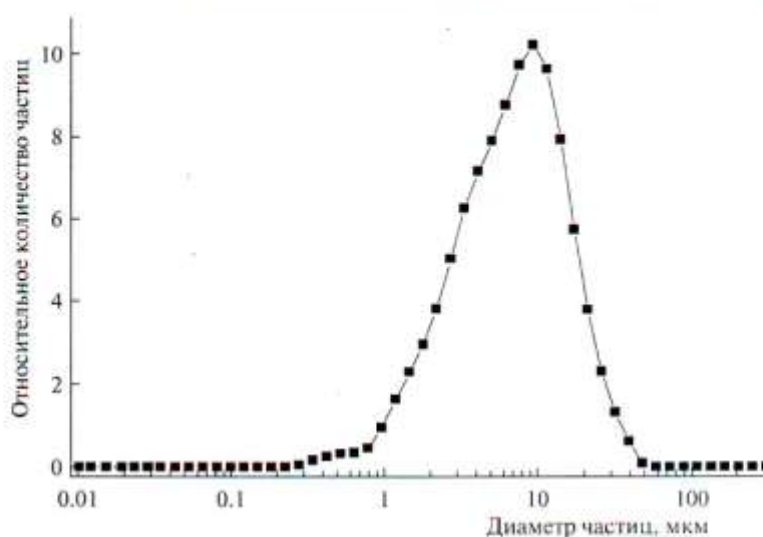


Рис. 1. Распределение частиц $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ по размеру.

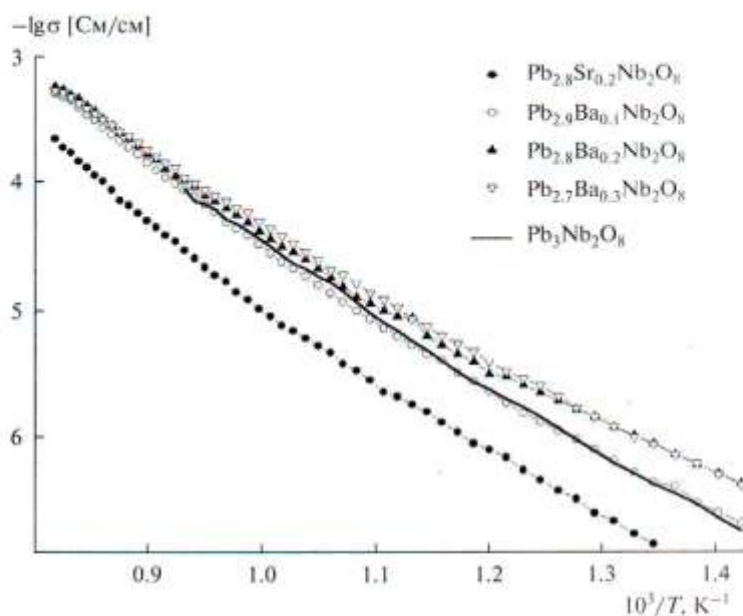


Рис. 2. Политермы электропроводности $Pb_{3-x}Sr_xNb_2O_8$ и $Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$.

большой химической устойчивости в кислых средах именно твердые растворы $Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$ были апробированы в качестве электродноактивных веществ ионоселективных электродов.

В работе определены основные электрохимические характеристики пленочных электродов с различными инертными матрицами. Следует отметить, что в области низких концентраций

(10^{-9} – 10^{-5} моль/л) свинецселективные электроды проявляют катионный характер основной электродной функции (ОЭФ). Наилучшими характеристиками в катионной области обладают электроды на основе полимерной матрицы ДАЦ. Крутизна ОЭФ электрода на основе $Pb_{2.9}Ba_{0.1}Nb_2O_8$ близка к теоретической и составляет $27.4 \pm \pm 2.2$ мВ/рС, линейность ОЭФ соблюдается в ин-

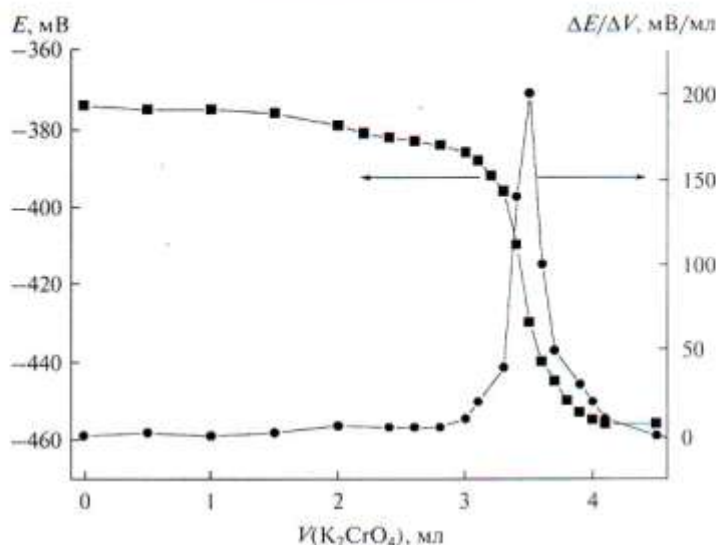


Рис. 3. Интегральная и дифференциальная кривые титрования 0.35 ммоль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0.1$ моль/л) при pH 4.5 с электродом на основе $\text{Pb}_{2.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$ (ПВХ) раствором K_2CrO_4 ($C = 0.1$ моль/л).

тервале 10^{-9} – 10^{-5} моль/л, рабочая область pH 2.9–4.0.

Удовлетворительные параметры получены для электродов на основе состава $\text{Pb}_{2.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$, при изготовлении которых в качестве связующего компонента использовался ПММА и ПС. Для электрода на основе $\text{Pb}_{2.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$ (ПММА) крутизна ОЭФ близка к теоретической 29.6 ± 0.1 мВ/рС, линейность соблюдается в интервале 10^{-4} – 10^{-1} моль/л, рабочая область pH 3.5–4.0. Электрод на основе $\text{Pb}_{2.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$ (ПС) характеризуется крутизной ОЭФ 27.0 ± 1.6 мВ/рС, линейность ОЭФ соблюдается в интервале 10^{-6} – 10^{-2} моль/л, рабочая область pH 3.7–5.0.

Время отклика всех изученных свинецселективных электродов не превышает 3 мин.

Следует отметить, что в настоящей работе впервые для ниобатной керамики были получены воспроизводимые данные о линейности ОЭФ в области низких концентраций (до 10^{-8} – 10^{-9} моль/л).

Сконструированные Pb-СЭ испытаны в качестве индикаторных при комплексонометрическом (титрант – ЭДТА) и осадительном (титрант – K_2CrO_4) титрованиях с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. На рис. 3 приведены интегральная и дифференциальная кривые титрования раствора нитрата свинца стандартным раствором хромата калия, которые позволяют достаточно надежно фиксировать конечную точку титрования. Данные титранты выделены для дальнейшего исследования и апробации в аналитической практике, поскольку кривые

титрования, полученные при их использовании, показали наилучшую воспроизводимость. Аналогичный вывод сделан в работах [1–4, 14] при исследовании мембран на основе других сложноокисных фаз, содержащих катионы тяжелых металлов (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}).

Некоторые электроды с удовлетворительными электрохимическими характеристиками апробированы в методе потенциометрического титрования для определения содержания свинца в реальном объекте – сплаве Вуда. Содержание свинца в сплаве Вуда составило $37.5 \pm 0.6\%$. Результат, полученный методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора Solar 6M Thermo Electron ($37.5 \pm 0.5\%$), подтверждает правильность результатов потенциометрического титрования с использованием сконструированных свинецселективных электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Pb}_{3-x}\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($\text{M} - \text{Sr}, \text{Ba}$). Проведена аттестация однофазных образцов, исследованы их электропроводность и основные электрохимические свойства. Показана возможность применения свинецсодержащих ниобатов в ионометрии в качестве материалов мембран ионоселективных электродов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (ГК № П984 от 27 мая 2010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штин С.А., Подкорытов А.Л., Хлупин Ю.С. и др. Электрохимические свойства керамики на основе $Ni_4Nb_2O_9$ // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1403–1408.
2. Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Колотыгин В.А. Свинцеселективные электроды на основе сложно-оксидных материалов // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 80–84.
3. Колотыгин В.А., Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Жуковский В.М. Электрохимическое поведение мембран ионоселективных электродов на основе сложных оксидов // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 508–512.
4. Подкорытов А.Л., Гончаревич А.В., Якимов Е.В. и др. Кадмийселективные электроды на основе ниобатов двухвалентных металлов // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 9. С. 19–24.
5. Подкорытов А.Л., Кудакеева С.Р., Соколова Е.В. и др. Кинетика твердофазного синтеза и свойства свинецсодержащих ниобатов со структурой пирохлора // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 52–57.
6. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751–767.
7. Лещенко П.П., Шевченко Л.В., Лыкова Л.Н. и др. Система $SrO-Nb_2O_5$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1202–1206.
8. Лещенко П.П., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. и др. Система $BaO-Nb_2O_5$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 4. С. 644–647.
9. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.
10. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Атомиздат, 1977. 318 с.
11. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1976. 175 с.
12. Подкорытов А.Л., Кудакеева С.Р., Соколова Е.В., Штин С.А. Твердые растворы $(Pb_{1-x}Me_x)_2Nb_2O_7$ ($Me = Sr, Ba$) со структурой пирохлора // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 945–947.
13. Подкорытов А.Л., Кудакеева С.Р., Соколова Е.В., Штин С.А. Синтез и свойства $Ca_{1-x}Pb_xNb_2O_8$ и $(Pb_{1-x}M_x)_2Nb_2O_7$ ($M = Sr, Ba, Ca$) // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 8. С. 1002–1005.
14. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Штин С.А., Жуковский В.М. Синтез и свойства твердых растворов $(Sr_{1-x}M_x)_2Nb_2O_7$ ($M = Cu, Ni$) // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 12. С. 1516–1518.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения работ по 6 этапу ГК № П984 от 27 мая 2010 г. получены положительные результаты по апробации новых ионоселективных электродов в анализе реальных объектов различной природы. Ионоселективные электроды на основе мембран, содержащих в качестве электродноактивных веществ ниобаты и танталаты со структурой криолита, перовскита, слоистого перовскита, пироклора и $\text{II-Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ позволили получить обнадеживающие результаты по определению меди, свинца, никеля и кадмия в следующих промышленных объектах: сплавах Вуда и Деварда, пылей тонкой и грубой очистки конвертерных газов, отходах реагентной очистки сточных вод, отходах металлургических производств, в т.ч. металлургическом шлаке, ломе и отходах цветных металлов, аккумуляторах железо-никелевых и кадмий-никелевых отработанных.

Наиболее перспективными составами ниобатов и танталатов для мембран ИСЭ с различными полимерными матрицами (ПС, ПВХ, ПММА) являются следующие фазы: $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Zn}_2\text{M}_2\text{O}_{11}$ (М – Nb, Ta), $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ca}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ni}_{4-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Правильность полученных результатов анализа реальных объектов подтверждена данными независимых методов – ААС (Solaar 6M Thermo Electron) и АЭС с ИСП (iCAP 6300 Duo, Thermo Electron). Расхождение данных предложенного потенциометрического метода определения тяжелых металлов и методов атомной спектроскопии в ряде случаев не превышает 1 – 3 %.

В работе приведены рекомендации по эксплуатации новых ионоселективных электродов и ряд методик прямого потенциометрического определения и потенциометрического титрования для конкретных промышленных объектов.

По результатам работ по госконтракту опубликована статья Подкорытова А.Л., Штина С.А., Хусаеновой А.Р., Кудакаевой С.Р., Гончаревича А.В. «Синтез и электрохимические свойства твердых растворов $\text{Pb}_{3-x}\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ (М – Sr, Ba)» в журнале Неорганические материалы, 2012, том 48, № 9, с. 1053–1057.

Кадмийселективные электроды и рекомендации по их эксплуатации переданы Центру лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу.

Результаты НИР в настоящее время широко используются в учебно-научном процессе департамента «Химический факультет» ИЕН УрФУ. В частности, ИСЭ на основе ниобатов внедрены в практикум «Электрохимические методы анализа» и в практические занятия по теме «Ионоселективные электроды».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.Е., Михайлова С.С. Химические сенсоры и развитие потенциометрических методов анализа жидких сред. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 805 – 816.
- 2 Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
- 3 Пешкова В. М., Савостина В. М. Аналитическая химия элементов: Ni. М.: Наука, 1966. 201 с.
- 4 Теодорович И.Л. Применение аналитически определенных осадков в анализе. Ташкент: ФАН, 1967. 71 с.
- 5 Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. Л.: Химия, 1980. 360 с.
- 6 Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Б.С., Чупахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. М.: Химия, 1991. 192 с.
- 7 Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 284 с.
- 8 Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 272 с.
- 9 Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
- 10 Ионоселективные электроды. Под ред. Дарста Р. М.: Мир, 1972. 426 с.
- 11 Плэмбек Д.А. Электрохимические методы анализа: основы теории и применение. М.: Мир, 1985. 504 с.
- 12 Байулеску Г., Кошофреэ В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. М.: Мир, 1980. 230 с.
- 13 Никольский Б.П. Ионный обмен и ионометрия. Л.: Химия, 1976. 282 с.
- 14 Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
- 15 Михельсон К. Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров современное состояние, тенденции, перспективы //Рос. Хим. Журн. 2008. Т. LII. № 2. С. 30-36.
- 16 Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т.: Пер. с англ. /Под ред. Р.Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. М.: Мир, 2004. 608 с.
- 17 Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.Е., Михайлова С.С. Химические сенсоры и развитие потенциометрических методов анализа жидких сред //Журн. аналит. химии. 1996. Т. 5. № 8. С. 805-816.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Утверждаю

Заместитель директора ФБУ «ЦЛАТИ
по УФО»



/ Александрова Е.Т./

Утверждаю

Зам. директора по научной и
инновационной работе института
естественных наук Уральского
Федерального Университета им.
первого Президента России Б.Н.
Ельцина



/Черепанов В.А./

Акт

Настоящий акт составлен ФБУ «ЦЛАТИ по УФО» и Уральским федеральным университетом в том, что в распоряжение ФБУ «ЦЛАТИ по УФО» переданы кадмийселективные электроды, созданные коллективом в составе: доц. Подкорытов А.Л., доц. Штин С.А., доц. Лакиза Н.В., соискатель Гончаревич А.В., и рекомендации по их использованию в аналитической практике.

Руководитель работ от ФБУ
«ЦЛАТИ по УФО», начальник
отдела аналитического контроля
почв и отходов

Митрясова Т.А.

Руководитель работ от департамента
«Химический факультет» института
естественных наук Уральского
Федерального Университета им.
первого Президента России Б.Н.
Ельцина

А.Л. Подкорытов